

---

# Trägerung lasergenerierter Goldnanopartikel in flüssigen und überkritischen Medien

## Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von

**M.Eng. Sven Reichenberger**

geboren in Staßfurt

Fakultät für Chemie

der

Universität Duisburg-Essen

**2017**



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom April 2013 bis Februar 2017 im Arbeitskreis Technische Chemie I von Prof. Dr. Ing. Stephan Barcikowski der Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen angefertigt. Die Durchführung der experimentellen Arbeiten erfolgte hierbei ebenfalls im Rahmen einer Kooperation mit dem Institut für Lacke und Oberflächenchemie von Prof. Dr. Ernst Cleve an der Hochschule Niederrhein in Krefeld.

**Tag der Disputation: 24.04.2017**

- |               |   |
|---------------|---|
| 1. Gutachter: | Prof. habil. Dr. Ing. Stephan Barcikowski<br>Universität Duisburg-Essen |
| 2. Gutachter: | Prof. Dr. Ernst Cleve<br>Hochschule Niederrhein                         |
| Vorsitzender: | Prof. Dr. Joachim Gutmann<br>Universität Duisburg-Essen                 |

## Erklärung:

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

### **„Trägerung lasergenerierter Goldnanopartikel in flüssigen und überkritischen Medien“**

selbstständig verfasst und dabei nur die angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet habe. Alle inhaltlich oder wörtlich zitierten Stellen sind textlich durch Literaturverweise kenntlich gemacht worden. Des Weiteren versichere ich, dass ich weder in der Vergangenheit noch aktuell an einem anderem Promotionsverfahren teilgenommen habe oder darin gescheitert bin. Die vorliegende Arbeit wurde folglich weder in dieser noch in ähnlicher Form bei einer anderen Universität eingereicht. Der Abschnitt 6.3 basiert auf Ergebnissen, welche im Rahmen einer Kooperation mit der Ruhruniversität Bochum erhalten und in [15 Don] veröffentlicht wurden. Ergebnisse daraus wurden zum Teil übernommen oder in veränderter Form, zur Verdeutlichung neuer noch nicht veröffentlichter Information, verwendet.

Ort, Datum

Sven Reichenberger



## Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit („Trägerung lasergenerierter Goldnanopartikel in flüssigen und überkritischen Medien“) behandelt die Herstellung von porösen und unporösen Nanostrukturen basierend auf der lasergestützten Synthese von Nanopartikeln sowie deren Trägerung auf oxidischen Materialien unter Anwendung flüssiger und überkritischer Fluide. Die Arbeit ist dabei in zwei Teile unterteilt worden.

Im ersten Abschnitt werden am Beispiel der laserbasierten Herstellung von Goldnanopartikeln (AuNP) kostenneutrale Methoden zur Steigerung der Produktivität sowohl für die Laserablation als auch Laserfragmentierung erarbeitet. Zusätzlich werden für die Laserfragmentierung anhand experimenteller Methoden in Kombination mit einer Simulation Bedingungen ermittelt bzw. postuliert, um zukünftig Massendurchsätze bei der Laserfragmentierung im Gramm pro Stunde Maßstab zu realisieren. Anschließend wird der Einfluss von Sauerstofffehlstellen auf die Trägerungseffizienz von AuNP auf unporösen TiO<sub>2</sub>-Strukturen bei elektrostatisch inhibierten Bedingungen, unter Berücksichtigung von Ergebnissen der DLVO-Theorie, evaluiert. Abschließend dazu wird die katalytische Aktivität und Stabilität der hergestellten Katalysatoren basierend auf einer selektiven Oxidationsreaktion bei unterschiedlichen AuNP Beladungen untersucht, mit einem kommerziellen Referenzkatalysator verglichen und durch eine auf der Wechselwirkung von Sauerstofffehlstellen und AuNP basierenden Wirkhypothese diskutiert.

Im zweiten Teil der Arbeit ist erstmalig unter Anwendung von überkritischem (sc.) CO<sub>2</sub> der diffusionsgetriebene Eintrag von lasergenerierten AuNP (hergestellt in primären Alkoholen bzw. Aceton) in die Porenstruktur von mesoporösem SiO<sub>2</sub> umgesetzt worden. Im Falle von wässrigen AuNP wurde jedoch kein Phasentransfer der AuNP in die sc. CO<sub>2</sub>-Phase beobachtet. Dennoch konnte für AuNP in Wasser eine kontrollierbare Agglomeration und deren Einflussgrößen beschrieben werden. Bei der Trägerung der AuNP (hergestellt in primären Alkoholen bzw. Aceton) unter überkritischen Bedingungen konnte die mittlere freie Weglänge der CO<sub>2</sub>-Moleküle als wesentlicher Einflussfaktor auf die Trägerungseffizienz identifiziert werden. Eine hohe Depositionseffizienz wird dabei durch eine möglichst große mittlere freie Weglänge der CO<sub>2</sub>-Moleküle erreicht (erhöhte Temperatur und geringe Drücke oberhalb des kritischen Punktes von CO<sub>2</sub>). Bezüglich der Eindringtiefe konnten erste Ergebnisse in Verbindung mit der Literatur zeigen, dass eine effektive Porendiffusion nur bei einem mindestens um den Faktor drei höheren Porendurchmesser verglichen zum Durchmesser der Nanopartikel möglich ist. Die vorliegende Arbeit erweitert damit das Prinzip der lasergestützten Herstellung von nicht porösen (Modell-) Katalysatoren auf poröse (Modell-) Katalysatoren und vergrößert somit das Anwendungsgebiet der lasergestützten Materialsynthese innerhalb der Katalysatorforschung und Katalysatorentwicklung.

## Abstract

The present work („deposition of laser-generated gold nanoparticles from liquid and supercritical fluids“) addresses the synthesis of non porous and porous nanomaterials by employing a laser-based nanoparticle synthesis route and the subsequent nanoparticle deposition on porous oxide-based materials using liquid and supercritical fluids. The thesis is split into two sections.

In the first part cost-neutral methods to increase the productivity of gold nanoparticles (AuNP) using the laser-ablation and fragmentation technique are evaluated. Process parameters based on a combination of experiments and simulations are presented which can lead to achieve productivities in the gram per hour scale when conducting laser-fragmentation in future. In the next step a correlation of oxygen vacancies occurring on non porous  $\text{TiO}_2$  and the deposition efficiency of AuNP (deposition conducted within the electrostatic repulsion regime) will be evaluated and discussed using DLVO-theory. Finally the catalytic activity and stability of synthesized Au/ $\text{TiO}_2$  catalysts with different AuNP loading will be measured and compared to a commercial reference catalyst following a selective oxidation reaction. The results are being discussed following a hypothesis based on the known interaction of AuNP and oxygen vacancies.

In the second part of this work it will be shown for the first time that AuNP generated in primary alcohols or acetone by laser-ablation can be transferred into supercritical  $\text{CO}_2$  and subsequently deposited into mesoporous  $\text{SiO}_2$ -particles. In case of aqueous colloids no phase transfer of the AuNP was observed. Yet a method to control the AuNP agglomeration in water has been described in the present work. According the deposition of the AuNP (synthesized in primary alcohols or acetone) into the mesoporous  $\text{SiO}_2$  a correlation of deposition efficiency and the mean free path of the  $\text{CO}_2$ -molecules will be discussed. Hereby high deposition efficiencies are obtained in case of increased mean free path of the  $\text{CO}_2$ -molecules (increased temperatures and pressures just above the critical point). According the pore diffusion process experimental results in regard to literature show that in order to achieve an effective pore diffusion an at least three times higher pore diameter compared to the nanoparticle diameter is required. In conclusion the presented work expands the principle of laser-based synthesis from non porous to porous (model-) catalysts therefore extending the field of application of laser-generated model-catalysts within the development and optimization of heterogeneous catalysts.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich zuallererst bei meinen Eltern Andrea und Karsten Reichenberger für die schöne und geborgene Kindheit und Jugendzeit bedanken, in welcher sie es hervorragend verstanden haben mir alle wichtigen persönlichen Werte und Kenntnisse für das zukünftige Leben beizubringen, mich zu motivieren und mir Sicherheit zu geben. Durch ihre stetige Unterstützung und Zuneigung entwickelte ich meine Neugier, Selbständigkeit und Zielstrebigkeit, Erfolgsfaktoren ohne die ich diese Arbeit und diesen Werdegang sonst niemals zustande gebracht hätte! Sie haben damit den Grundstein der Erfolgspyramide auf meinem Weg zur Promotion gelegt.

Im nächsten Abschnitt möchte ich Prof. Dr. Ernst Cleve danken, welcher meinen Hang zur Wissenschaft im Laufe des eher auf die Industrie zugeschnittenen kooperativen Chemieingenieurstudiums (duales System) an der Hochschule Niederrhein erkannte und mir trotz des damals deutlichen Trends zur industrienahen Bearbeitung von Abschlussarbeiten, bereits seit der Bachelorarbeit die selbstständige, von Neugier getriebene wissenschaftliche Arbeitsweise in seinen Laboratorien ermöglichte. Auch hier möchte ich festhalten, dass ich ohne ihre Förderung und Unterstützung mit hoher Wahrscheinlichkeit niemals eine Promotion hätte beginnen können oder wollen.

Nachdem die Basis und der Wille zur Promotion nach meinem Studium geschaffen waren, möchte ich an dieser Stelle ausdrücklich Prof. Dr. Stephan Barcikowski für die Möglichkeit zur Promotion, die herzliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die hervorragende Unterstützung und Betreuung danken. Die außergewöhnlich freundliche und produktive Arbeitsatmosphäre und Ausstattung, die wissenschaftliche Freiheit in meinem Projekt sowie die hohe wissenschaftliche Expertise von Prof. Dr. Stephan Barcikowski schufen die letzte notwendige Basis um diese Arbeit anfertigen zu können. Hierbei möchte ich ebenfalls dem gesamten Arbeitskreis der AK Barcikowski meinen größten Dank für die hohe Hilfs- und Kooperationsbereitschaft sowie die tolle Aufnahme in den Arbeitskreis aussprechen.

Ergänzend dazu richte ich einen weiteren gesonderten Dank an die Professoren (Prof. Dr. Stephan Barcikowski und Prof. Dr. Ernst Cleve) für die hervorragende Zusammenarbeit beider Professoren allgemein, jedoch insbesondere auch bei der Organisation der Finanzierung dieses Projektes. In diesem Zusammenhang danke ich ebenfalls Dr. Katharina Knopf und (Ruderboot-Mitstreiterin) Sabine Rast (Hochschule Niederrhein, ILOC-Institut) für die hervorragende finanzielle Organisation und Unterstützung meiner Promotion. Meinen weiteren Dank möchte ich an Claudine Florian richten (Uni Duisburg-Essen, Sekretariat AK Barcikowski), welche mir mit einer schier unendlich scheinenden Geduld und Fröhlichkeit bei allen organisatorischen Fragen und Nöten zur Seite stand.

Ein weiterer Dank geht an das Zentrum für Nanointegration der Universität Duisburg Essen (CENIDE) für den Zugang zu allem Messtechniken wie XPS-Messungen (unter Anleitung von Dr. Ulrich Hagemann) und der Aufnahme von TEM-Bildern (Birgit Gleising). Für eine konstruktive und enge professionelle Zusammenarbeit bei der Durchführung der selektiven Oxidationsreaktionen danke ich dem Arbeitskreis um Prof. Dr. Martin Muhler insbesondere Dr. Weiwen Dong und Dr. Holger Ruhland. Dem Arbeitskreis um Prof. Dr. Schramm der Hochschule Niederrhein und insbesondere Michail Dronov möchte ich für die ICP-MS-Messungen und die spannenden Diskussionen danken. Meinen weiteren Dank richte ich an Frau Prof. Dr. Elke Winterhager und das Imaging Center in Essen für die Durchführung der Ultramikrotomschnitte (Sylvia Voortmann) und die Aufnahme der TEM-Bilder (PD Dr. med. Holger Jastrow). Der MPI-Arbeitsgruppe um Dr. Jennifer Strunk möchte ich für die Bereitstellung SBA-15 SiO<sub>2</sub>-Proben danken. Weiteren Dank möchte ebenfalls dem Arbeitskreis um Prof. Dr. Hartmut Wiggers für den Zugang zur Stickstoffadsorption (BET-Aufnahmen), Dr. Alexander Wittmar für die Möglichkeit zur Vermessung von Strömungspotentialen sowie an den Arbeitskreis von Prof. Dr. Malte Behrens insbesondere Dr. Klaus Friedel für die Vermessung der Porenradienverteilung aussprechen.

# **Inhaltsverzeichnis**

<b>1. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Lasergestützte Nanopartikelsynthese .....</b>	<b>4</b>
2.1. Gepulste Laserablation in Flüssigkeit.....	5
2.2. Resonante Laserfragmentierung mittels Nanosekunden-Laserpulsen.....	12
2.3. Adsorptionseigenschaften von Nanopartikeln auf oxidischen Adsorbentien .....	18
2.4. Bedeutung ligandenfreier Nanopartikel in der heterogenen Katalyse.....	22
<b>3. Transporteigenschaften überkritischer Fluide .....</b>	<b>26</b>
3.1. Physikochemische Grundlagen von Transportvorgängen in überkritischen Fluiden .....	27
3.2. Konventionelle Methoden zur Funktionalisierung von hochporösen Trägermaterialien in überkritischen Fluiden .....	31
<b>4. Zielsetzung der Arbeit .....</b>	<b>33</b>
<b>5. Experimentelle Methodik.....</b>	<b>34</b>
5.1. Laserablation und Laserfragmentierung.....	34
5.2. Hochdruckapparatur .....	38
5.3. Geräte, Chemikalien und Analytik .....	40
<b>6. Laserbasierte Herstellung unporöser heterogener Katalysatoren .....</b>	<b>44</b>
6.1. Verfahrenstechnische Optimierung der gepulsten Laserablation .....	44
6.2. Etablierung und Optimierung der Laserfragmentierung im kontinuierlichen Durchfluss .....	57
6.2.1. Nachbestrahlung von Nanopartikelkolloiden - gepulste Laserfragmentierung in Flüssigkeit .....	57
6.2.2. Einfluss des Ausleuchtungsgrades auf die Fragmentierungseffizienz.....	65
6.2.3. Konzept der Simulation von Fragmentierungsprozessen .....	68
6.2.4. Einfluss von Strömungsbedingungen und Rückvermischung auf die Fragmentierungseffizienz.....	72
6.2.5. Bestimmung optimaler Fragmentierungsparametern unter Annahme idealer Strömungsverhältnisse.....	81
6.3. Katalytische Aktivität ligandenfreier Goldnanopartikel am Beispiel der selektiven Ethanoloxidation.....	83
6.3.1. Synthese und Charakterisierung von Au/TiO <sub>2</sub> -Katalysatoren .....	83
6.3.2. Einfluss der AuNP Beladung auf die katalytische Aktivität .....	91
6.3.3. Besonderheiten von „ab initio“ ligandenfreien Katalysatorstrukturen .....	96

---

<b>7.</b>	<b>Funktionalisierung mesoporöser Mikropartikel mit lasergenerierten Nanopartikeln unter Einsatz von überkritischem CO<sub>2</sub></b> .....	<b>101</b>
7.1.	Einfluss von überkritischem CO <sub>2</sub> auf wässrige ligandenfreie Goldnanopartikelkolloide.....	102
7.2.	Überführung von Nanopartikeln in die überkritische CO <sub>2</sub> -Phase durch Einsatz von primären Alkoholen und Ketonen.....	106
7.2.1.	Herstellung von Goldnanopartikeln in unterschiedlichen Lösungsmitteln.....	106
7.2.2.	Einsatz von Phasenhomogenisierung zur Überführung von Nanopartikeln in überkritisches CO <sub>2</sub> .....	109
7.2.3.	Einfluss von Dispergierbedingungen auf die kolloidale Stabilität im überkritischen CO <sub>2</sub> .....	113
7.3.	Überkritische Deposition von Nanopartikeln in porösem SiO <sub>2</sub> .....	118
7.3.1.	Charakterisierung der porösen Silika-Partikel zur Erarbeitung einer Suspendiercharakteristik.....	118
7.3.2.	Einfluss der mittleren freien Weglänge auf die Depositionskinetik der Nanopartikel .....	124
7.3.3.	Effizienz des Trägerungsprozesses bei Einsatz überkritischer Fluide.....	129
7.3.4.	Räumliche Verteilung der Nanopartikel im porösen Medium .....	135
<b>8.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	<b>141</b>
<b>9.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>146</b>
<b>10.</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>171</b>
10.X.	Abbildungsverzeichnis .....	232
10.Y.	Tabellenverzeichnis.....	240
10.Z.	Variablenverzeichnis .....	241
<b>11.</b>	<b>Lebenslauf</b> .....	<b>246</b>
<b>12.</b>	<b>Publikationen und Konferenzbeiträge</b> .....	<b>247</b>

---

## 1. Einleitung

Als Antrieb des technologischen Fortschritts spielt die Nanotechnologie in der Wissenschaft und Technik des 21. Jahrhundert wohl eine der zentralsten Rollen überhaupt. Als wichtige Anwendung der Nanotechnologie basieren heute bereits 80 %-90 % der chemisch katalysierten Prozesse auf der heterogenen Katalyse [13 Sua]. Folglich besitzt die Neu- bzw. Weiterentwicklung und Optimierung von nanopartikelfunktionalisierten heterogenen Katalysatoren ein großes wirtschaftliches Potential, wobei insbesondere neue, innovative Synthesemethoden aktiver und stabiler Katalysatoren einen wesentlichen Erfolgsfaktor ausmachen.

Die konventionellen und etablierten Herstellungsmethoden dieser heterogenen Katalysatoren basieren weitestgehend auf nasschemischen Verfahren. Hierbei kommen Metallsalze oder organometallische Verbindungen zum Einsatz, welche unter Anwesenheit von organischen Liganden und einem Reduktionsmittel zum gewünschten Nanopartikel bzw. nanostrukturierten Metalloxid reduziert werden [11 Beh] [14 Sin]. Als Standardverfahren gelten dabei das Verfahren der Kofällung sowie das Imprägnierungsverfahren. Im Falle der Kofällung werden Träger und Nanopartikel in einem Schritt, häufig in Form eines Mischhydroxid-Vorläufers gebildet und durch Alterungsprozesse in den gewünschten Katalysator überführt [11 Beh]. Andererseits setzen Imprägnierungsverfahren auf bereits vorgefertigte Trägermaterialien, welche durch Adsorptionsprozesse mit einem Metallpräkursor beladen werden [14 Sin]. Die Erzeugung der Nanopartikel erfolgt jedoch in allen Fällen durch eine chemische Reduktion der Präkursormoleküle [11 Beh] [14 Sin] [15 Erk], womit eine anschließende Chemikalienentsorgung unvermeidbar ist. Unter dem Gesichtspunkt eines ressourcenschonenden Umgangs mit Chemikalien sind diese Verfahren folglich, konzeptionell bedingt, nur schwer vereinbar. Um die nasschemisch hergestellten Katalysatoren zu aktivieren, müssen diese vor deren Verwendung zusätzlich bei oxidativer Atmosphäre kalziniert werden, um störende Liganden von der Nanopartikel sowie Trägeroberfläche zu entfernen. Hierbei können jedoch abhängig vom Nanopartikel- und Trägermaterial Veränderungen der Katalysatorstruktur (wie auftretende Kristallphasen, Defektdichte oder Oberflächenterminierung) auftreten [15 Sch], welche die systematische Erarbeitung von Struktur-Aktivitäts-Korrelationen in der Katalysatorforschung erschwert.

Eine innovative Synthese-Route zur Herstellung von Referenzmaterialien frei von Liganden und folglich ohne die Notwendigkeit zur Kalzinierung bietet ein durch Fojtik und Henglein erstmals beschriebenes lasergestütztes Verfahren zur chemikalienfreien quasi physikalischen Erzeugung von Nanopartikeln in Flüssigkeit [93 Hen]. Die Anzahl der Forscher und Forschungsarbeiten, welche sich mit der Nanopartikelgenerierung durch die sogenannte gepulste Laserablation in Flüssigkeit (PLAL) beschäftigen, nimmt dabei seit Anfang 2000 exponentiell zu [09 Bar]. Die Erzeugung der Nanopartikel erfolgt bei dieser Methodik durch die Bestrahlung eines in einem beliebigen Fluid befindlichen Metalls, einer Keramik oder eines Legierungstargets mit gepulster, fokussierter Laserstrahlung, wobei typischerweise bereits mittlere Laserleistungen von wenigen Watt genügen, um einer Nanopartikelgenerierung zu ermöglichen [13 Bar-I]. Eine Variation des Nanopartikelmaterials kann hierbei durch den bloßen Wechsel des zu bestrahlenden Targets erreicht werden. Während die Laserablation mit Lasern geringer Leistung (einige Watt) weitestgehend im Satzbetrieb durchgeführt wird [11 Men-II] [13 Ame] [14 Mer], beginnen sich im Falle des Einsatzes von Lasern mit einigen zehn bis einigen hundert Watt in der Literatur zunehmend kontinuierlich durchströme Ablationsapparaturen durchzusetzen [16 Str-I] [17 Koh]. Dahingehend sind

---

jedoch mit Blick auf die Skalierung der Ablationskammern bisher noch keine einheitlichen Designregeln der kontinuierlich durchströmten Ablationskammern etabliert worden. Dennoch konnte bereits eine Produktivität im Gramm (Nanopartikel) pro Stunde Maßstab für unterschiedliche Materialien erreicht werden [10 Bar] [16 Str-I]. Da die Laserablation insbesondere beim Einsatz von Pikosekunden-Laserpulsen typischerweise bimodale Partikelgrößenverteilungen liefert [14 Reh], hat sich zusätzlich zur Laserablation die Laserfragmentierung von Nanopartikeln etabliert. Hierbei werden unter anderem polydisperse Nanopartikelverteilungen mit intensiven Laserpulsen bestrahlt, wobei der Partikeldurchmesser mit ausreichender Laserintensität und Absorption der Nanopartikel bis zur Bildung von Nanopartikelclustern hin reduziert werden kann [14 Lau]. Die nach der Fragmentierung eingestellte Partikelgröße ist dabei wesentlich durch die eingesetzte Laserintensität (Fluenz dividiert durch Pulsdauer) sowie den von der Partikelgröße und dem Material abhängigen Absorptionsquerschnitt geprägt und kann folglich über die Fluenz des Lasers kontrolliert werden [12 Has]. Die erzeugte Partikelgrößenverteilung nach der Laserfragmentierung ist typischerweise monomodaler Natur [14 Lau]. Obwohl in der Laserablation bereits Massendurchsätze im Gramm pro Stunde-Maßstab erreicht werden, ist eine entsprechende Skalierung der Laserfragmentierung in der wissenschaftlichen Gemeinde noch weitestgehend unbehandelt. Hierbei sind im Wesentlichen nur der Satz- [11 Has] [06 Maf] oder passagenweise [14 Lau] Betrieb etabliert. Folglich ist eine einheitliche Skalierung von Laserablation und Laserfragmentierung notwendig, um dem Nanopartikelbedarf der heterogenen Katalysatorforschung (Gramm- bis Kilogramm-Maßstab typisch) gerecht zu werden.

Zur Herstellung von heterogenen Katalysatoren müssen die lasergenerierten Nanopartikel auf gewünschten Trägermaterialien abgeschieden werden. Die Trägerung dieser lasergenerierten, typischerweise ligandenfreien Nanopartikel, erfolgt hierbei durch Suspendierung des Trägers im Nanopartikelkolloid und ist bereits weitestgehend etabliert sowie reproduzierbar durchführbar [12 Wag] [14 Mar]. Zur effektiven Trägerung kann dabei gemäß Marzun et al. die elektrostatische Ladung von Nanopartikeln und Träger ausgenutzt werden [12 Wag] [14 Mar]. Demnach tritt eine effektive Trägerung insbesondere dann auf, wenn Nanopartikel und Träger eine unterschiedliche Ladung aufweisen [14 Mar]. Die Art und Ausprägung der Oberflächenladung ist hierbei sowohl vom Material als auch dem vorliegenden pH-Wert abhängig und kann folglich durch den pH-Wert gesteuert werden. Im Rahmen einer Untersuchung an unterschiedlichen Trägermaterialien stellten Wagener et al. jedoch bereits Ausnahmen fest, bei denen die Trägerung der Nanopartikel selbst unter elektrostatisch repulsiven Bedingungen (Nanopartikel und Träger tragen die gleiche Ladung) erfolgreich war [12 Wag]. Die Autoren schlugen zur Erklärung einen diffusionsgetriebenen Sekundärmechanismus vor, welcher auf der thermischen Bewegungsenergie der Partikel beruht [12 Wag]. Dieser Mechanismus wurde jedoch bisher rechnerisch weder belegt noch ausgeschlossen. Die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten heterogenen Katalysatoren können nach dem Trocknen unter milden Bedingungen (<60°C) ohne weitere Nachbehandlung (ohne Kalzinieren) direkt im katalytischen Prozess eingesetzt werden [15 Don]. Durch die Möglichkeit zur Variation der Nanopartikelbeladung sowie der Einstellung verschiedener Nanopartikel- und Trägereigenschaften vor der Trägerung unter Ausschluss von Nachbehandlungsschritten stellen die lasergestützten Katalysatoren ideale Referenzmaterialien zur Untersuchung von Struktur-Aktivitäts-Korrelationen dar. Erste Studien zur Erarbeitung derartiger Zusammenhänge wurden bereits für selektive Oxidationsreaktionen mittels lasergenerierter Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren durchgeführt und werden in dieser Arbeit näher erläutert [15 Don].

Während sowohl das beschriebene laserbasierte als auch die etablierten nasschemischen Verfahren im Wesentlichen auf die Beladung nicht poröser Strukturen mit Nanopartikeln spezifiziert sind, ist eine Übertragung auf poröse Träger aufgrund von Transportlimitierungen der Nanopartikel insbesondere aus

---

wässrigen Medien bisher nur vereinzelt realisiert worden [14 San]. Um die Funktionalisierung poröser Trägermedien mit Nanopartikeln zu erreichen hat sich deshalb insbesondere im Bereich der nasschemischen Verfahren die Verwendung von überkritischen Fluiden wie überkritischem CO<sub>2</sub> (sc. CO<sub>2</sub>) als vielversprechender Ansatz herausgestellt [15 Erk]. Neben den (insbesondere in Bezug auf organische Präkursoren) hervorragenden Lösungsmittleigenschaften überkritischer Fluide, welche denen der zugehörigen flüssigen Phase ähneln, weisen die gelösten Stoffe im überkritischen Medium hohe Diffusionsgeschwindigkeiten ähnlich denen in einer Gasphase auf [15 Erk]. Des Weiteren sind gelöste oder suspendierte Stoffe durch Entspannung des Drucks verfahrenstechnisch einfach abtrennbar. Folglich entfallen ein großer Anteil an Lösungsmittelabfällen und Trocknungsaufwänden. Aufgrund der Notwendigkeit des Einsatzes komplexer, im sc. CO<sub>2</sub> löslicher, Organochemikalien (Präkursor) entfällt dieser ökologische und ökonomische Vorteil jedoch im Falle chemisch im sc. CO<sub>2</sub> hergestellter Nanopartikel teilweise. Entsprechend der voranstehenden Ausführungen soll mit dieser Arbeit ein erster Meilenstein zur Realisierung eines alternativen laserbasierten Verfahrens gesetzt werden, welches einen schnellen Transport von lasergenerierten Nanopartikeln, hinein in poröse Materialien ermöglicht. Dazu sollen lasergenerierte, ligandenfreie Nanopartikel erstmalig in einem Zweistufenverfahren unter Ausnutzung der hervorragenden Transporteigenschaften überkritischer Fluide in einen porösen Träger eingebracht werden.

Gemäß einer fachlichen Strukturierung wurde die Arbeit in zwei thematisch verbundene Teile eingeteilt. Im ersten Abschnitt der Arbeit steht die Herstellung unporöser Katalysatoren mittels Laserablation und Laserfragmentierung im Vordergrund. Hierbei wird durch eine Kombination von Experimenten und Modellrechnungen die gesamte Produktionskette bis hin zur Anwendung der Katalysatoren verfolgt und hinsichtlich der Produktivitätsaspekte und Trägerungsmechanismen untersucht. Dabei stehen folgende Aspekte im Vordergrund:

- die Weiterentwicklung und Skalierung von Laserablation und Laserfragmentierung
- die Überprüfung und Erweiterung grundlegender Wirkmechanismen bei der Nanopartikel-Trägerung an unporösem Trägermaterial
- der Vergleich der katalytischen Aktivität von präparierten Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren mit einer literaturbekannten Referenz und die Ableitung von Struktur-Aktivitäts-Hypothesen

Der zweite Teil der Arbeit geht anschließend in einen experimentell dominierten „*Proof of Concept*“ über, bei dem mit Hilfe von sc. CO<sub>2</sub>, lasergenerierte Goldnanopartikel in porösem SiO<sub>2</sub> abgeschieden werden sollen. Die porösen SiO<sub>2</sub>-Partikel dienen hierbei im Wesentlichen als inertes Modellmaterial, welches mit den lasergenerierten AuNP nur wenig interagiert, womit eine vorzeitige Trägerung der AuNP unterdrückt werden soll. Die AuNP werden für diese Untersuchung in unterschiedlichen Flüssigkeiten mittels Laserablation generiert. Anschließend wird die Überführbarkeit und Stabilität der Nanopartikel aus den unterschiedlichen Flüssigkeiten in die überkritische CO<sub>2</sub>-Phase untersucht. Die betrachteten Fluide, welche die lasergenerierten AuNP enthalten umfassen Wasser, sowie einfache organische Lösungsmittel (Methanol, Ethanol, Isopropanol und Aceton). Abschließend werden bei erfolgreicher Überführung die Trägerungskinetik, Trägerungseffizienz und Eindringtiefe der Nanopartikel in die porösen Mikropartikel unter überkritischen Bedingungen ermittelt und folglich der „*Proof of Concept*“ erbracht. Hierbei werden zum Ende hin zusätzlich Entwicklungs- und Ausbaupotentiale erarbeitet, mit welchen zukünftig die Effektivität des Prozesses, insbesondere bezüglich der Raum-Zeit-Ausbeute, gesteigert werden soll.



---

## 2. Lasergestützte Nanopartikelsynthese

Seit der ersten Veröffentlichung zur Laserablation von Nanopartikeln in Flüssigkeit durch Fojtik und Henglein [93 Hen] hat sich dieses Forschungsgebiet nach mehr als 20 Jahren sowohl wissenschaftlich als auch wirtschaftlich etabliert [12 Zen] [13 Bar-I] [13 Ame] [14 Reh] [17 Zha-I]. Vor Kurzem konnte hierbei die Nanopartikelproduktion bis in den Multi-Gramm-Maßstab (> 3 Gramm pro Stunde bzw. > 15 L Kolloid pro Stunde) hinein gesteigert werden [16 Str-I]. Das wesentliche Grundkonzept der lasergestützten Nanopartikelherstellung basiert auf der lokalen Bestrahlung eines in einer beliebigen Flüssigkeit befindlichen Targetmaterials durch einen gepulsten, intensiven Laserstrahl, wobei Laserfluenzen erzeugt werden, welche das Material in der Ablationszone bis zum Verdampfen bzw. zur Plasmabildung aufheizen [13 Ame]. Hierbei bildet sich wenige Mikrosekunden nach der Laserbestrahlung eine Kavitationsblase mit einer definierten Dynamik [15 Tan] [15 Tam] [16 Koh] aus, welche als Mikroreaktor die Nanopartikelnukleation und Reifung beeinflusst [15 Ibr] [16 Rei]. Als Targetmaterial werden bei der Laserablation in Flüssigkeit häufig Metalle [10 Wag] [13 Bar-I] [16 Str-I] [15 Mar], Legierungen [14 Jak] [16 Wag] oder Oxide [10 Bar] [13 Ama] eingesetzt, welche sowohl in Form solider Targets [09 Bae] [10 Wag] [13 Ura] [12 Boy] [16 Str-I], Pulverpresslinge [17 Mar-II] [12 Ma], Drähte [13 Gia] [16 Koh] oder suspendierter Mikropartikel [14 Sch] [15 Lau] vorliegen können. Die dabei erhaltenen Nanopartikel können hierbei sowohl in situ [14 Maf] [16 Men] als auch ex situ [12 Wag] [14 Mar] auf Trägermaterialien abgeschieden oder in Polymermatrizes eingebettet werden [15 Bar]. Folglich ermöglicht die gepulste Laserablation in Flüssigkeit die Herstellung einer Vielzahl an Nanomaterialien und ist damit aufgrund dieser Flexibilität für eine breite Palette an Anwendungsgebieten von der Biotechnologie [13 Sch] über optisch und magnetisch aktive Komposite [15 Bar] bis hin zu katalytisch aktiven Nanomaterialien [16 Mar-II] [15 Don] [16 Ma] interessant. Die Produktivitäten und Eigenschaften<sup>1</sup> der Nanomaterialien können hierbei durch eine Vielzahl an Einflussgrößen kontrolliert und optimiert werden. Als primären Einflussgrößen, welche insbesondere die Masse an produzierten Nanopartikeln aber auch deren kolloidale Eigenschaften bestimmen, gelten hierbei im Wesentlichen die Kenndaten des Lasers<sup>2</sup>, Materialkenngrößen<sup>3</sup>, intensive und extensive Zustandsgrößen des umgebenden Fluids<sup>4</sup> sowie darin enthaltener ionischer oder nicht-ionischer Zusätze [14 Reh]. Eine detaillierte Zusammenfassung aller Hintergründe und Zusammenhänge kann dem *Handbook of Laser Synthesis of Colloids* [16 HLS] bzw. dem aktuellen Review von Zhang et al. [17 Zha-I] entnommen werden. Im Folgenden werden das Grundprinzip sowie ausgewählte Einflussgrößen der lasergestützten Nanopartikelsynthese, der Nanopartikelträgerung und eine ausgewählte katalytische Anwendung der erhaltenen Komposite aufgegriffen und näher erläutert.

---

<sup>1</sup> Diese umfassen im Wesentlichen die Nanopartikelgrößenverteilung, den Oxidationsgrad von Partikeloberfläche sowie Partikelkern, die kristalline Struktur und die Nanopartikelzusammensetzung [14 Reh].

<sup>2</sup> Wie der Einfluss der Fluenz des Lasers (Energie pro Strahlfläche) [00 Maf] [03 Meu] [12 Chr] [13 Els], der Laser-Pulsdauer [11 Jae] [15 Tam], der Repititionsrate [11 Men-I] [16 Str-I] und der lateralen Intensitätsverteilung (Strahlprofil) [17 Zha-I]

<sup>3</sup> Diese umfassen im Wesentlichen den Absorptionsquerschnitt bei applizierter Laserwellenlänge, die Wärmekapazität und weitere für die Wärmebilanz relevante Materialeigenschaften [04 Bab] [05 Smu] [07 Vol] [09 Chi]

<sup>4</sup> Fluidtemperatur, -art und Druck [09 Sas] [10 Men]

### 2.1. Gepulste Laserablation in Flüssigkeit

Das zugrunde liegende Prinzip der gepulsten Laserablation in Flüssigkeit besteht in Anlehnung an Abb. 1 A darin, einen gepulsten Laserstrahl auf eine Metalloberfläche zu fokussieren, welche sich in einer beliebigen Flüssigkeit befindet [12 Zen] [13 Ame] [14 Reh] [16 HLS] [16 Rei] [17 Zha-I]. Die Ablation des Targets erfolgt sobald die Fluenz des Lasers die Ablationsschwelle des Targetmaterials überschreitet. Im Falle der Ablation von Silber in Wasser fanden Reich et al. eine Ablationsschwelle von  $39 \text{ J/cm}^2$  bei 7 ns Pulsen (entspricht einer Laserintensität von ca.  $55 \text{ TW/m}^2$ ) [16 Rei] während Streubel et al. für die Ablation von Kupfer in Wasser eine Ablationsgrenze von  $0,04 \text{ J/cm}^2$  bei 3 ps Pulsen berichten (entspricht einer Laserintensität von  $133 \text{ TW/m}^2$ ) [16 Str-II]<sup>5</sup>. Folglich sind zum Erreichen der in Abb. 1 A gezeigten Ablation von Metallen in Flüssigkeit, Laserintensitäten<sup>6</sup> in der Größenordnung von mindestens  $10^{13} \text{ W/m}^2$ – $10^{14} \text{ W/m}^2$  notwendig [02 Gam], weshalb die Laserablation in Flüssigkeiten mit fokussierter, gepulster Nano-, Piko- oder Femtosekunden-Laserstrahlung durchgeführt wird<sup>7</sup>.

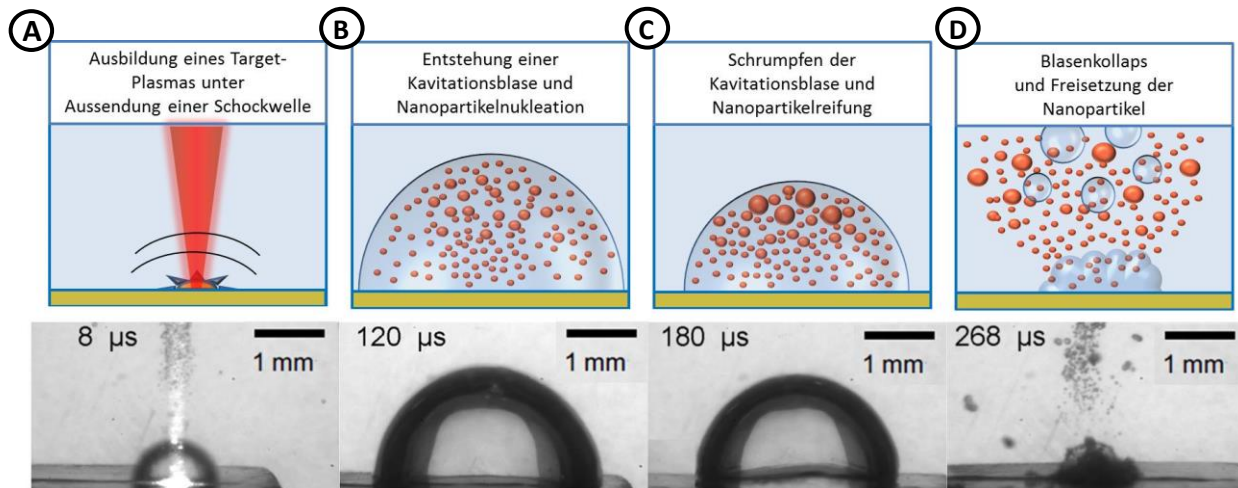


Abb. 1 Phasen der Nanopartikelentstehung während der gepulsten Laserablation in Flüssigkeit (hier am Beispiel von Wasser). Die untere Bildreihe entstammt *Shadowgraphy*-Aufnahmen<sup>8</sup> von [16 Rei].

Gemäß Abb. 1 A kommt es dabei (unter Aussendung einer durch den Laser induzierten Schockwelle [15 Tan] [15 Tom]) zur Entstehung eines Plasmas, welches sowohl angeregte Targetmaterial-Atome und –Radikale [13 Ama] [15 Tam] als auch im Fluid gelöste ionische Spezies [15 Sak] sowie Fluidmolekülfragmente und -molekülradikale [00 Sak] [17 Mar-I] enthält. Letztere sind gemäß aktuellen Ergebnissen von Marzun et al. eine wesentliche Ursache für die im wässrigen Medium bekannte Oxidation von Teilen der Edelmetall-Nanopartikeloberfläche [17 Mar-I] (wie z.B. bei Gold- [07 Maf] [14 Mer], Platin- [16 Str-II] [16 Mar-I] oder Palladiumnanopartikeln [15 Mar]) [17 Mar-I]. Aufgrund des Wärmeübergangs zwischen dem Plasma und der umgebenden Flüssigkeit entsteht entsprechend Abb. 1 B eine Kavitationsblase, welche sich mit einer definierten Dynamik<sup>9</sup> ausdehnt [15 Tan] [16 Koh] [16

<sup>5</sup> Die etwa zwei bis drei Größenordnungen höhere Ablationsschwelle bei Nanosekunden-Pulsen geht hierbei auf einen (im Vergleich zu Piko- bzw. Femtosekunden-Laserpulsen) höheren Einfluss von thermischen Effekten wie Wärmeleitung und Wärmeübergang zurück [02 Gam] [13 Ame] [16 HLS] [17 Zha-I].

<sup>6</sup> Die Intensität des Lasers ist gegeben durch dessen Fluenz geteilt durch die Pulsdauer des Laserstrahls.

<sup>7</sup> Je kürzer die Pulsdauer, desto höher die Laserintensität, da diese über  $\text{Intensität} = \frac{\text{Pulsenergie}}{\text{Strahlfläche}} \cdot \frac{1}{\text{Pulsdauer}}$  korreliert.

<sup>8</sup> Reprinted from publication [16 Rei] with permission from Elsevier. Copyright (2017) Elsevier.

<sup>9</sup> Die Dynamik ist hierbei signifikant von der Pulsenergie [15 Tan] und der Target-Geometrie abhängig [16 Koh]

Ama]. Innerhalb der Kavitationsblase folgt aufgrund von deren Ausdehnung eine weitestgehend adiabate Abkühlung [16 Ama], welche gemäß Abb. 1 B eine Nukleation der darin enthaltenen atomaren Spezies unter Bildung der primären Nanopartikelfraktion bewirkt. Wagener et al. fanden dabei anhand von *in-situ*-SAXS-Messungen überwiegend Primärpartikel < 10 nm-15 nm sowie einen geringeren Anteil an sekundären Nanopartikeln > 40 nm [13 Wag] [15 Ibr]. Nach Durchlaufen einer maximalen Ausdehnung beginnt die Kavitationsblase zu schrumpfen (siehe Abb. 1 C), wobei Wagener et al. in dieser Phase anhand der *in-situ*-SAXS-Analysen, im Zuge der Volumenreduktion (unter Temperaturerhöhung - vergleiche [16 Ama]), einen signifikanten Anstieg des Anteils an Sekundärpartikeln feststellten [13 Wag] [15 Ibr]. Nach dem ersten Blasenkollaps folgen weitere gedämpfte Blasenoszillationen bis entsprechend Abb. 1 D ein Kollaps der Kavitationsblase unter Freisetzung der Nanopartikel auftritt [15 Ibr] [16 Rei]. Das Verständnis über die Dynamik der Kaviationsblasen-Osszillation bzw. die Nukleations- und Wachstumsbedingungen der Nanopartikel sind folglich von besonderer Wichtigkeit und sind weiterhin nicht vollkommen verstanden [16 Rei]. Menendez et al. konnten diesbezüglich unter Variation von intrinsischen Eigenschaften (hier Fluidtemperatur) des wässrigen Mediums nachweisen, dass die hydrodynamische Größe der produzierten Nanopartikel mit zunehmender Kompressibilität des Wassers abnimmt [10 Men]. Die Autoren führen diesen Effekt anhand von Modellrechnungen auf die dabei zunehmende Maximalgröße der Kavitationsblase und somit geringere Agglomerationstendenz zurück [10 Men].

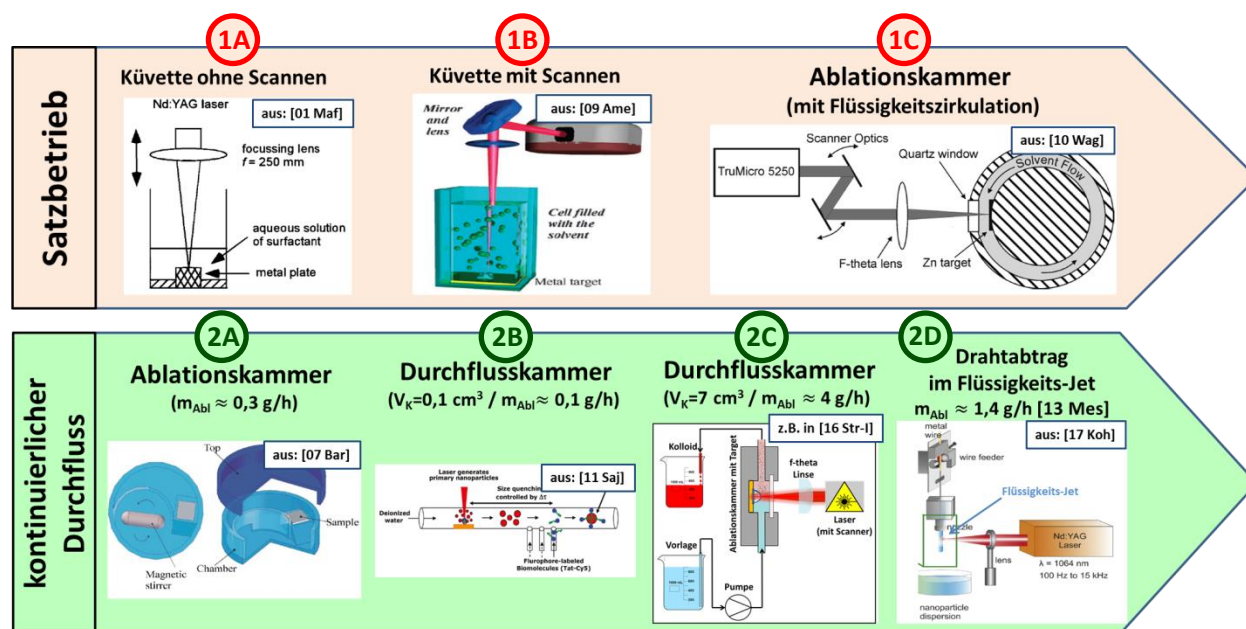


Abb. 2 Entwicklung der verschiedenen Ablationsmethoden im Vergleich zwischen Satzbetrieb (1) (mit: 1A [01 Maf]<sup>10</sup>, 1B [09 Ame]<sup>11</sup>, 1C [10 Wag]<sup>12</sup>) und dem Betrieb im kontinuierlichen Durchfluss (2) (mit: 2A [07 Bar]<sup>13</sup>, 2B [11 Saj]<sup>14</sup>, 2C (verwendet in) [16 Str-I], 2D [13 Mes] [17 Koh]<sup>15</sup>).

<sup>10</sup> Adapted with permission from [01 Maf]. Copyright (2017) American Chemical Society.

<sup>11</sup> Adapted from Ref. [09 Ame] with permission of The Royal Society of Chemistry.

<sup>12</sup> Adapted with permission from [10 Wag]. Copyright (2017) American Chemical Society.

<sup>13</sup> Adapted with permission from [07 Bar]. Copyright (2017) AIP publishing.

<sup>14</sup> Adapted with permission from [11 Saj]. Copyright (2017) American Chemical Society.

<sup>15</sup> Reprinted from publication [17 Koh] with permission from Elsevier. Copyright (2017) Elsevier.

Die Durchführung der Ablationsexperimente erfolgte insbesondere in den anfänglichen Jahren (entsprechend Abb. 2 – 1A) häufig im Satzbetrieb, wobei das Target üblicherweise in einer handelsüblichen Quarzglas-Küvette plziert, mit Wasser überschichtet und anschließend ablatiert wurde [01 Maf]. Da hierbei jedoch stets die selbe Stelle am Target bestrahlt wird, kommen zunehmend häufiger Scanneroptiken (oder Änderung der Küvettenposition) zum Einsatz, um das Target homogen ablatieren zu können (siehe Abb. 2 – 1B) [09 Ame]. Zusätzlich konnten Wagener et al. in Bezug auf die Produktivität zeigen, dass die Kavitationsblase ein wesentliches Hinderniss darstellt, da einfallende Laserstrahlung eines Folgepulses an der Phasengrenzfläche (Gas- / Flüssigphase) der Kavitationsblase teilweise reflektiert und damit abgeschirmt wird. Zur Optimierung der Nanopartikelproduktivität diskutieren Wagener et al. deshalb eine temporale oder laterale Vermeidung der Kavitationsblase [10 Wag]. Die temporale Vermeidungsstrategie sieht dabei vor, dass die Zeitspanne zwischen zwei Laserpulsen größer als die Lebensdauer der Kavitationsblase gewählt wird. Diese Strategie weist jedoch den wesentlichen Nachteil auf, dass die Repitionsrate und damit die Laserleistung bzw. die Skalierbarkeit des Prozesses durch die Blasendynamik stark limitiert<sup>16</sup> wird [10 Wag]. Im Falle der lateralen Vermeidungsstrategie wird diese Limitierung umgangen. Hierbei wird die Kavitationsblase durch Auslenkung des Laserstrahls vermieden, wobei der Abstand zweier Ablationspunkte größer als die Ausdehnung der Kavitationsblase ausfallen muss [10 Wag] [10 Bar] [16 Str-I]. Durch diese Strategie konnten Sajti et al. bereits mit einem 20 W Nanosekundenlaser die Produktivität von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln um den Faktor drei bis in den Gramm-Nanopartikel pro Stunde Maßstab steigern (vergleiche Abb. 2 – 2C) [10 Bar]. Hierbei verwendeten die Autoren zusätzlich eine Ablationskammer, welcher die kontinuierliche Dispergierung der Nanopartikel ermöglichte [10 Bar]. Dadurch sollen Konzentrationsgradienten der generierten Nanopartikel minimiert werden, da mit ansteigender Nanopartikelkonzentration eine zunehmenden Absorption und Streuung der Laserstrahlung auftritt, wenn der Laser das nanopartikelangereicherte Fluid bis zum Erreichen des Targets durchläuft [07 Bar] [13 Bar-I] (nähere Details zum theoretischen Hintergrund folgen in Abschnitt 2.2). Folglich wird durch diese streuungs- und absorptionsbedingten Verluste bei steigender Nanopartikelkonzentration die Ablationseffizienz zunehmend reduziert, womit eine Langzeitablation ohne Unterbrechung nicht möglich ist. Zusätzlich dazu spielen bei der satzweisen Ablation Nachbestrahlungseffekte eine wesentliche Rolle [06 Tar] [11 Men-II] [12 Gio].

Wird das Fluid wiederum während der Ablation kontinuierlich ausgetauscht, können diese Streuungs- und Absorptionsverluste vermieden werden. Bei der Umsetzung des kontinuierlichen Fluidaustauschs wurden zahlreiche Varianten unterschiedlicher Designs entwickelt (vergleiche Abb. 2 unten). Entsprechend Abb. 2 – 2A [07 Bar], 2B [11 Saj] und 2C [16 Str-I] konnte hierdurch die Nanopartikelproduktivität bereits bis in den realen<sup>17</sup> Gramm pro Stunde Maßstab gesteigert werden, indem Streuungs- und Absorptionsverluste reduziert wurden. Hierbei sind die verwendeten Kammerdesigns allerdings bisher nur willkürlich gewählt worden, ohne eine einheitliche Optimierung des Strömungsprofils durchzuführen. Da im Falle von Abb. 2 – 2A-C weiterhin ein manueller Wechsel des Targets notwendig ist, gelten diese Methoden streng genommen nur als semi-kontinuierliche Ansätze. Ein Ansatz um eine vollständig kontinuierliche Betriebsweise zu ermöglichen stellt der in Abb. 2 – 2D dargestellte Drahtabtrag im Flüssigkeits-Jet dar [13 Mes] [17 Koh]. Hierbei wird ein kontinuierlich geförderter Draht ablatiert, welcher sich in einem Flüssigkeitsstrahl befindet. Anhand der rechnerischen

<sup>16</sup> Bei einer typischen Lebensdauer der Kavitationsblase von 200  $\mu\text{s}$  - 400  $\mu\text{s}$  betragen die maximalen Repitionsraten des Lasers 5 kHz - 2,5 kHz.

<sup>17</sup> Ohne eine Hochrechnung von Messergebnissen aus kürzeren Ablationsdauern durchzuführen.

(lineare Hochrechnung) Ablationsrate wurden von Messina et al. bereits 1,4 Gramm Nanopartikel pro Stunde berichtet [13 Mes]. Des Weiteren fanden Kohsakowski et al. für den Drahtabtrag (im Vergleich zum Targetabtrag) eine um den Faktor 2,5 gesteigerte Nanopartikelproduktivität, welche die Autoren anhand von „Shadowgraphie“-Aufnahmen auf eine Ablösung der Kavitationsblase („Spring-Board“-Effekt) und damit reduzierte Nanopartikel-Redeposition beim Blasenkollaps zurückführen [17 Koh].

Neben der Produktivität spielen die physikochemischen Eigenschaften der generierten Nanopartikel ebenfalls eine wesentliche Rolle bei deren Anwendung z.B. in der Katalyse [15 Don]. Von besonderem Interesse ist hierbei die Langzeitstabilität der Nanopartikel, insbesondere wenn die Ablation unter Ausschluss von organischen Liganden durchgeführt wird. Eine besondere Eigenschaft der lasergenerierten Nanopartikel ist die partielle oder vollständige Oberflächenoxidation, welche die Oberflächenladungsdichte und damit die kolloidale Stabilität der Nanopartikel beeinflusst [14 Mer] [14 Reh]. Dabei wird nach der Ablation von Edelmetallen wie Au, Pt, Pd eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Oxidation der Nanopartikeloberfläche beobachtet. Im Falle von Gold beträgt diese bei Ablation in wässrigem Medium typischerweise 3-6% [07 Maf] [14 Reh] [14 Mer]. Für andere Edelmetalle wie Platin oder Palladium finden sich wiederum Oberflächenoxidationen von typischerweise 20% beim Platin [16 Mar-I] und 70% beim Palladium [15 Mar]. Damit korreliert die Oberflächenoxidation qualitativ mit der Elektronegativität der einzelnen Materialien, womit ein tendenzieller Zusammenhang zwischen dem Redoxpotential des Metalls (in Bezug auf das Potential der Dissoziation von Wasser) und dem Grad der Oberflächenoxidation zu bestehen scheint [12 Chr] [15 Mar] [16 Jen]. Dieser Zusammenhang führt sich qualitativ ebenfalls für unedlere Metalle wie Nickel, Molybdän, Kupfer etc. fort, deren Nanopartikel nach Ablation in Wasser typischerweise eine stark ausgeprägte Oxidschicht aufweisen oder als vollständig oxidierte Nanopartikel vorliegen [16 Str-II] [16 Mar-II] [16 Sim].

Der Mechanismus zur Entstehung jener Oberflächenoxidation ist jedoch in der Literatur noch nicht zweifelsfrei aufgeklärt. Sylvestre et al. führen als Ursache für die Oxidation eine, im Plasma oder an dessen Grenzfläche zur wässrigen Phase stattfindende, chemische Reaktion zwischen gelösten Sauerstoff und angeregten Goldatomen an. FTIR- und SIMS-Messungen wiesen dabei die Bildung von Hydroxid- (Au-OH) aber auch Hydrogencarbonatgruppen (Au-CO<sub>3</sub>H) an der AuNOberfläche nach (siehe Abb. 3) [04 Syl]. Letztere deuten insbesondere auf eine Wechselwirkung von gelöstem CO<sub>2</sub> mit den Nanopartikeln in der Entstehungsphase hin und untermauern somit den Effekt von gelösten Gasen auf die Oberflächenoxidation der Nanopartikel. Weitere Hinweise auf einen Einfluss von gelöster Gasmoleküle wurden ebenfalls von Hashimoto et al. bei der Bestrahlung von Silber-Mikropartikeln in Alkoholen diskutiert, wobei die Sättigung der Alkohole mit Stickstoff bzw. Argon zur signifikanten Verringerung der AgNP Größe und Breite der Partikelgrößenverteilung führte [08 Has]. In diesem Zusammenhang korrelieren die Autoren diese Beobachtungen mit einem (unter Sauerstofffreiheit) homogenen diffusionskontrolliertem Wachstum ohne störende Ag<sub>2</sub>O-Spezies [08 Has]. Andererseits wurde ebenfalls bei derart evakuierten Proben frei von Sauerstoff eine geringe kolloidale Stabilität beobachtet, während nachträglicher Kontakt mit Sauerstoff die Stabilität erhöhte, was von den Autoren auf nachgelagert stattfindende Oberflächenoxidationsprozesse zurückgeführt wird [08 Has]. Zu vergleichbaren Ergebnissen kommen ebenfalls Marzun et al. bei der Laserablation von Kupfer in sauerstoffreichem und -armen Wasser, eine erhöhte Destabilisierung der Kolloide im sauerstofffreien Fall beobachtet wurde [17 Mar-I].

Amans et al. konnten mithilfe zeitaufgelöster Plasma-Emissions-Spektroskopie während der Ablation von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie einer DFT-Modellierung erfolgreich die Wachstumskinetik von Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Fragmenten unter Auftreten von aktiven Sauerstoffspezies im Plasma nachweisen [13 Ama]. Die Autoren geben jedoch zu

Bedenken, dass H- und OH-Spezies aus der Dissoziation von im Plasma vorkommenden Wassermolekülen bisher in der Berechnung nicht berücksichtigt worden sind [13 Ama]. Zu einem ähnlichen Mechanismus kommen ebenfalls Amendola et al. bei der Interpretation von Ergebnissen aus der Ablation von alternierenden 50 nm-100 nm dicken Schichten aus Eisen und Gold. Hierbei fanden die Autoren, dass im Falle von Eisen in der obersten Schicht des Targets bei deren Ablation als Opfermaterial wirken, um aktive Sauerstoffspezies innerhalb der Kavitationsblase aufzuzehren [16 Ame]. In diesem Zusammenhang konnte die Arbeitsgruppe um David Amans anhand der Kavitationsblasendynamik rechnerisch nachweisen, dass die Kavitationsblase tatsächlich zum überwiegenden Teil mit Lösungsmittelmolekülen und anderen oxidativ wirkenden Molekülspezies gefüllt ist [16 Ama]. Tamura et al. beschreiben durch eine Kombination von „Shadowgraphie“ und optischer Emissionsspektroskopie, dass bei Anwendung von kurzen Pikosekundenpulsen die Größe des Plasmas sogar die Größe der Kavitationsblase im Anfangsstadium übersteigen kann [15 Tam]. Dementsprechend sind zur Klärung der Ursachen zur Oxidation vor allem in wässrigen Medien noch weitere grundlegende Arbeiten notwendig, um alle hier beschriebenen Beobachtungen und Hypothesen in einem einheitlichen Oxidationsmechanismus zusammenzuführen.

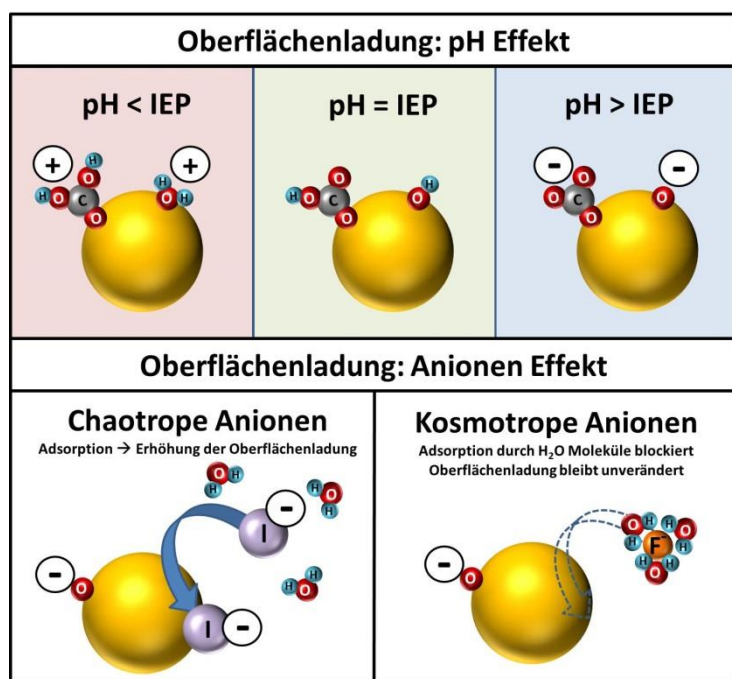


Abb. 3 Skizze zum Effekt unterschiedlicher pH-Werte bzw. während der Ablation anwesender Anionen auf die Oberflächenladung der AuNP

Die Wichtigkeit von Oberflächenoxidation ist in diesem Zusammenhang längst nicht zu unterschätzen, da diese aufgrund der entstehenden Oberflächenladungen eine elektrostatische Stabilisierung der Nanopartikel hervorruft. Die entstehenden Oberflächengruppen (z.B.  $-\text{OH}$  und  $-\text{CO}_3\text{H}$ ) besitzen ihrerseits amphotere Eigenschaften, womit die Oberflächenladungsdichte signifikant vom vorliegenden pH-Wert bestimmt wird (siehe Abb. 3). Entsprechend kann allen Nanomaterialien ebenfalls ein isoelektrischer Punkt (IEP) zugeordnet werden, welcher den pH-Wert beschreibt, bei dem die Nettoladungsdichte der Oberfläche den Wert Null annimmt (bei ca. pH 2 im Falle von lasergenerierten AuNP). Zusätzlich wurde bereits frühzeitig beobachtet, dass selbst geringe Konzentrationen an Anionen z.B.  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  oder  $\text{Cl}^-$  im Bereich von 10 – 100  $\mu\text{M}$ , die kolloidale Stabilität deutlich steigern und gleichzeitig die Partikelgröße

während der Ablation signifikant reduzieren können [04 Syl] [08 Fay]. Barcikowski et al. führten diesen Effekt, wie in Abb. 3 skizziert, in einer Reihe von systematischen Studien auf die Adsorption der Anionen (z.B.  $\text{Cl}^-$ ) an der Nanopartikeloberfläche zurück [13 Bar-II] [14 Mer]. Dabei wurde durch Messungen des Zetapotentials die Erhöhung der Oberflächenladungsdichte und eine entsprechende Stabilisierung der Nanopartikel beobachtet, womit im Wesentlichen der detektierte „*size quenching effect*“ erklärt wird [14 Mer]. Des Weiteren legen die Autoren überzeugend dar, dass die Stabilisierung und Größenreduktion der Nanopartikel, sowohl von der Anzahl an adsorbierten Ionen pro NP (Oberfläche) als auch von der Polarisationsstärke der Anionen gemäß einer Hofmeisterreihe, abhängt. Dementsprechend führt die Anwesenheit von chaotropen („weichen“) Anionen, welche eine geringere Polarisationsstärke aufweisen, zu einer ausgeprägten Größenreduktion und kolloidalen Stabilität der Nanopartikel [13 Bar-III]. Andererseits wird unter Zugabe von Kosmotropen („harten“) Anionen keine Größenreduktion bei der PLAL beobachtet. Aufgrund der hohen Polarität der Ionen bewirken die Wassermoleküle eine Abschirmung der Ionen und behindern damit deren Adsorption am Nanopartikel (siehe Abb. 3) [14 Mer]. Die Erhöhung der Oberflächenladungsdichte durch gelöste ionische Spezies konnte vor Kurzem zusätzlich von Marzun et al. anhand von EXAFS-Messungen direkt experimentell in wässrigen Kolloiden bestätigt werden [16 Mar-I].

Eine Verringerung des Nanopartikeldurchmessers wurde jedoch nicht nur im wässrigen Medium unter Zugabe ionischer Zusätze beobachtet, sondern ebenfalls in ausgewählten organischen Substanzen. Zur Klärung des Einflusses unterschiedlicher kohlenstoffbasierter Fluidphasen auf die Nanopartikelgröße führte die Meunier-Gruppe 2012 eine systematische Studie unter Anwendung verschiedener C1-C3 Alkohole und Ketone durch [12 Boy]. Sowohl für die reinen Alkohole als auch deren Mischungen konnte dabei eine abnehmende Nanopartikelgröße mit sinkender Solvenspolarität (Elutionsstärke an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) gefunden werden. Meunier et al. erklären die Ergebnisse mit einem zur DLVO-Theorie ähnlichem Erklärungsansatz, nach dem die Moleküle mit geringerer Polarität (z.B. Aceton) die Oberflächenladungen der Nanopartikel weniger stark abschwächen als polare Medien (z.B. Methanol) [12 Boy]. Hierbei lassen die Autoren jedoch die Möglichkeit, dass Solvens-Moleküle an der NP-Oberfläche adsorbieren, polymerisieren oder bei hohen NP Temperaturen karbonisieren können, unberücksichtigt. Vergleichbare Ergebnisse zur Größenreduktion insbesondere beim Einsatz von Aceton als Solvens werden auch von anderen Arbeitsgruppen gefunden [12 Gio] [12 Chr]. Giorgetti et al. wiesen durch RAMAN-Spektren von AuNP, welche mittels PLAL in Aceton hergestellt wurden nach, dass Aceton-Moleküle in Form von Enolaten an der AuNP-Oberfläche adsorbiert vorliegen. Dabei zeigte sich auf Basis von Lasernachbestrahlungseffekten bei 532 nm, im RAMAN Spektrum ein deutliches Signal von graphitischem Kohlenstoff an der Nanopartikeloberfläche, welcher bei der Ablation mit 1064 nm nicht beobachtet wurde [12 Gio]. Vergleichbare Ergebnisse werden von Marzun et al. an CuNP [17 Mar-I] und Cristoforetti et al. an PdNP berichtet [12 Chr]. Die Autoren berichten beim Einsatz von Lösungsmitteln mit hohem Kohlenstoffanteil (Toluol und n-Hexan) ebenfalls die Ausbildung einer kohlenstoffhaltigen Hülle um die gebildeten Nanopartikel [12 Chr].

Einen bisher in der Literatur kaum berücksichtigten Faktor stellen organische Verunreinigungen dar, welche selbst in Aceton auf p.a. Basis in einem bis zu 5 Dekaden<sup>18</sup> höheren Überschuss vorliegen. Inwiefern diese Verunreinigungen die nach der Ablation resultierende Nanopartikelgröße und Stabilität beeinflussen, ist jedoch bisher noch Gegenstand aktueller Untersuchungen, sollte jedoch bei der

---

<sup>18</sup> 99,5% entspräche bei einer Stoffmengenkonzentration des Acetons von 13,6 mol/l etwa  $4,1 \cdot 10^{22}$  Fremdmoleküle/L, während sich die Zahl an Nanopartikeln mit 100 mg/L und 4 nm großen AuNP zu etwa  $2 \cdot 10^{17}$  NP/L ergibt. Entsprechend kommen auf einen Nanopartikel etwa  $10^5$  Fremdmoleküle.



Diskussion von eventuellen Einflüssen des Solvens berücksichtigt werden. Dennoch ist neben dem in der Literatur bisher noch wenig berücksichtigten Einfluss von Verunreinigungen, der davon unabhängige Einfluss des Solvens auf die resultierenden Nanopartikeleigenschaften unbestritten. Wie sehr das Lösungsmittel die sich bildenden Nanopartikel beeinflussen kann, konnte in einem beeindruckenden Experiment von Wagener et al. demonstriert werden, wobei sich diese hierbei mit der Herstellung von Core-Shell Fe-Au-Legierungen beschäftigten [16 Wag]. Die Autoren konnten dabei durch den Austausch der Fluidphase die Kern- und Hüllenzusammensetzung der resultierenden Partikel variieren. Hierbei wurde gezeigt, dass für die Ablation des Fe/Au-Targets im Falle des Einsatzes von Aceton, Nanopartikel mit einer Goldhülle und einem Eisenkern gebildet werden, während bei Ablation in Wasser die Nanopartikel eine Eisenoxilhülle mit Goldkern aufweisen. Der Effekt war dabei unabhängig von der angewendeten Pulsdauer des Lasers, (von fs-Pulsen bis hin zu ns-Pulsen variiert) und wurde von den Autoren im Wesentlichen mit der chemischen bzw. elektrostatischen Affinität von Gold zu Aceton (z.B. Enolat-Bildung) bzw. Eisen zu Wasser (Oxid- und Hydroxidbildung) erklärt [16 Wag]. Dementsprechend kann zusammenfassend geschlussfolgert werden, dass die Wahl des Lösungsmittels bei der Laserablation die resultierenden Nanopartikeleigenschaften entscheidend prägen kann.



## **2.2. Resonante Laserfragmentierung mittels Nanosekunden-Laserpulsen**

Bereits in der Anfangszeit der gepulsten Laserablation in Flüssigkeiten wurde zusätzlich zur Laserablation eine Größenreduktion von Nanopartikeln durch Lasernachbestrahlung berichtet [98 Kod] [98 Kam]. In Analogie zur Laserablation beruht das wesentliche Prinzip des Verfahrens auf dem lokalen, transienten Energieeintrag mittels intensiver gepulster Laserstrahlung, (oftmals) unter Ausnutzung plasmonischer Eigenschaften der Nanopartikel. Das Ausmaß der absorbierten Energie bzw. die durch die Ablation ausgelösten Vorgänge, sind, wie auch bei der Laserablation, vor allem von der vorliegenden Wellenlänge bzw. Letzteres von der Pulsdauer des Lasers abhängig. Folglich entscheiden diese Parameter zusammen mit der vorliegenden Laserfluenz über den vorliegenden Zerkleinerungsmechanismus. Die wichtigsten drei in der Literatur berichteten Mechanismen sind dabei von Hashimoto et al. zusammenfassend dargestellt worden [12 Has]. Die Autoren unterscheiden dabei folgende Mechanismen:

- „*heating-melting-evaporation*“
- „*coulomb explosion*“
- „*near field ablation*“

Während der „near field ablation“ bisher in der Literatur eine untergeordnete Rolle zukommt, stellen der „*heating-melting-evaporation*“-Mechanismus und die Coulomb-Explosion die dominierenden Mechanismen bei der Beschreibung von laserinduzierten Fragmentierungsphänomenen dar [09 Pya] [12 Has] [14 Sha] [14 Has-II] [15 Iti]. In Anlehnung an Abb. 4 erfolgt die Fragmentierung bzw. Zerkleinerung des Nanopartikels im Falle des „*heating-melting-evaporation*“-Mechanismus klassisch durch ein laserinduziertes Aufschmelzen und anschließende partielle oder vollständige Verdampfung des Nanopartikels [99 Kod] [12 Has]. Im Zuge des Wärmeübergangs zwischen dem Nanopartikeldampf und dem Fluid entsteht dabei eine nanometergroße Fluid dampfblase (wenige zehn bis hundert Nanometer groß [11 Ple]) um den verdampfenden Nanopartikel (siehe Abb. 4), welche vergleichbar zur Kavitationsblase<sup>19</sup> bei der Laserablation den Nanopartikeldampf enthält. Durch dessen Expansion und Auskühlung erfolgt die Kondensation des Nanopartikeldampfes unter Bildungen von kleineren Primärpartikeln. Im Falle einer unvollständigen Verdampfung des Ausgangs-Nanopartikels liegen die Primärpartikel neben den Rückstandspartikeln vor [11 Has] [12 Has].

---

<sup>19</sup> Die laserinduzierte Dampfblase (bei PLFL) und die Kavitationsblase (bei PLAL) sind im Zuge der signifikant unterschiedlichen Lebensdauern klar von einander zu unterscheiden (die Dampfblase existiert nur wenige hundert Nanosekunden und besitzt eine Ausdehnung im Nanometer-Maßstab [11 Ple], die Kavitationsblase besitzt hingegen eine Lebensdauer von mehreren hundert Mikrosekunden und Ausdehnungen im Mikrometer-Maßstab [15 Tan]).

Während der „heating-melting-evaporation“ Mechanismus eine thermische Ursache besitzt, tritt im Falle der CoulombExplosion die Nanopartikelzerkleinerung durch elektrostatisch wirkende repulsive Kräfte, welche innerhalb des Nanoartikels vorliegen, auf [06 Maf] [09 Pya] [12 Has]. Als wesentliche Ursache für das Auftreten diese elektrostatischen Abstoßungskräfte ist hierbei der Austritt von Elektronen aus dem Nanopartikel zu nennen, welche direkt auf das Prinzip der eigentlichen (Metall-) Nanopartikelaufheizung durch Lasereinstrahlung zurückzuführen ist. Dabei erfolgt die Absorption der Laserphotonen ausschließlich durch die delokalisierten Elektronen im Metallnanopartikel, welchen gemäß dem „Two-Temperature-Model“ eine eigene (Elektronen-) Wärmekapazität und -Temperatur zugeschrieben wird [08 Lin]. Folglich erhöht sich bei Absorption der Laserstrahlung ausschließlich die Elektronentemperatur bis diese am Atomgitter des Metalls streuen und damit die makroskopisch beobachtbare Metalltemperatur erhöhen [08 Lin]. Die Relaxationsdauer angeregter Elektronen am Metallgitter wird dabei als Elektron-Phonon-Relaxationszeit bezeichnet und weist im Falle der Edelmetalle eine Zeitskala von wenigen Pikosekunden auf [99 Lin]. Folglich findet gemäß den Differentialgleichungen des „Two-Temperature-Model“ innerhalb von nur einigen Pikosekunden (nach der Energieabsorption) eine Abkühlung des Elektronengases bzw. die Erwärmung des Gitters statt, wobei sich die Temperaturen beider Systeme angleichen [09 Pya] [11 Has] [12 Has] [14 Has]. Übersteigt jedoch die thermisch von den Elektronen gespeicherte Energie, die Differenz aus Austrittsarbeit (der Elektronen) und Fermi-Niveau, verlässt ein Teil der Elektronen den Metallnanopartikel<sup>20</sup>, womit dieser internen elektrostatischen Repulsionskräften ausgesetzt wird [09 Pya] [11 Has]. Gemäß Hashimoto et. al. sind dazu Elektronentemperaturen von mindestens 7000 – 8000 K notwendig [12 Has].

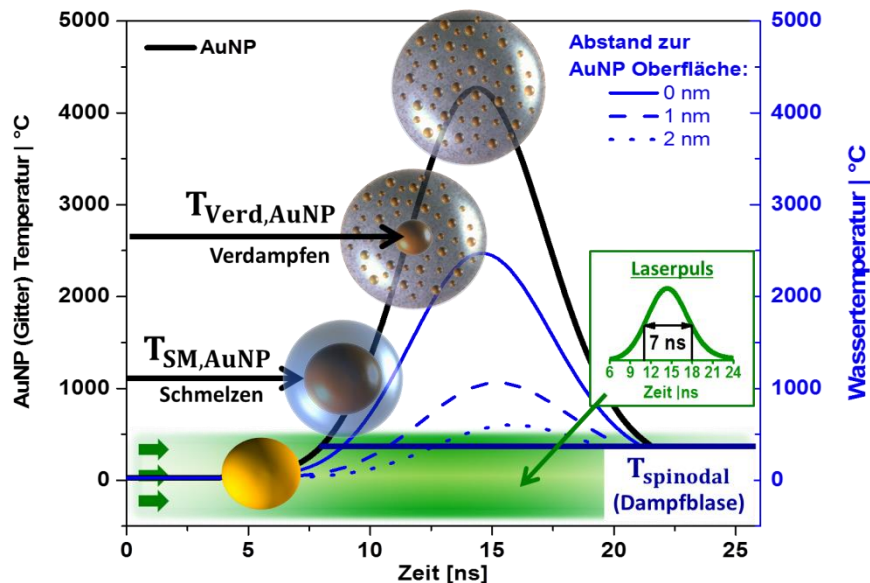


Abb. 4 „Heating-melting-evaporation“ Mechanismus, am Beispiel von ns-Laserpulslen. In Schwarz: simulierter Temperaturverlauf eines AuNP mit  $d_p = 14 \text{ nm}$  für einen 7 ns Laserpuls ( $\lambda = 532 \text{ nm} / 700 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ ). In Blau (rechte Achse): Wassertemperatur in unterschiedlichen Abständen von der AuNP Oberfläche. Die Simulation der gezeigten Temperaturen erfolgte selbstständig mit Hilfe des von Baffou et al. in [15 Baf] veröffentlichten Matlab-Skripts unter selbstständiger Vorgabe der gezeigten Laserpulsdauer, Nanopartikelgröße und der jeweiligen optischen Materialparameter.

<sup>20</sup> Diese wurden bereits als solvatisierte Elektronen von Mafune et al. experimentell nachgewiesen [06 Maf]

Ist der Partikel bereits während der sich aufbauenden Repulsionskräfte durch parallel stattfindende Elektron-Phonon-Relaxation geschmolzen oder schmilzt dieser während die elektrostatischen Verspannungen bereits vorliegen, tritt eine Explosion des Partikels aufgrund der reduzierten Integrität der geschmolzenen Nanopartikel auf, womit dieser in einzelne Fragmente zerteilt wird [09 Pya] [11 Has].

Da für die CoulombExplosion hohe Elektronentemperaturen (7000 – 8000 K [12 Has]) erreicht werden müssen, während die Elektron-Phonon-Relaxation die Temperatur der Elektronen innerhalb weniger Pikosekunden auf die typischerweise geringere Gittertemperatur absenkt, tritt dieser Mechanismus typischerweise bei Laserpulsen im Bereich von Femto- und Pikosekunden auf [09 Pya] [12 Has] [14 Sha] [14 Has-II] [15 Iti]. In diesem Fall wird die gesamte absorbierte Energie des Laserpulses durch das Elektronengas absorbiert, wodurch bei ausreichender Energiedichte der Austritt von Elektronen bzw. die CoulombExplosion selbst (nach Schmelzen des Partikels) stattfinden kann. Pyatenko et al. führten diesbezüglich eine Berechnung der notwendigen Laserintensität in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge, Pulsdauer und Nanopartikelgröße durch [09 Pya]. Die Autoren griffen hierbei vereinfachend auf das „Two-Temperature-Model“ ohne Wärmeübergang zurück. Des Weiteren wurden Energiebeiträge (bzw. Energieaufwendungen) durch Phasenübergänge sowie die Reduktion des Absorptionsquerschnitts bei steigender Elektronentemperatur („*Plasmon-Bleaching*“) [98 Hod] [14 Has-I] innerhalb der Energiebilanzierung vernachlässigt [09 Pya]. Folglich stellen die Ergebnisse eine untere Grenze für das Auftreten der Coulomb Explosion dar. Gemäß diesen Berechnungen tritt die Coulomb Explosion bei 50 nm großen AuNP unter Anregung mit 532 nm Nanosekunden-Laserstrahlung bei Laserintensitäten oberhalb von  $1,5 \text{ TW/m}^2$  auf [09 Pya]. Dabei weisen die 50 nm AuNP bezüglich dieser Grenzintensität ein Minimum auf. Folglich sind für größere und kleinere Partikel höhere Laserintensitäten notwendig, wobei die Autoren als generelle (größenunabhängige) Grenze einen Wert von  $4 \text{ TW/m}^2$  angeben [09 Pya]. Im Falle von Nanosekunden-Laserpulsen ist die Coulomb Explosion somit nur unter Einsatz hoher Energiedichten (Laserfluenzen größer  $1500 \text{ mJ/cm}^2$  bei 10 ns Laserpulsen) erreichbar [12 Has] [14 Has-I].

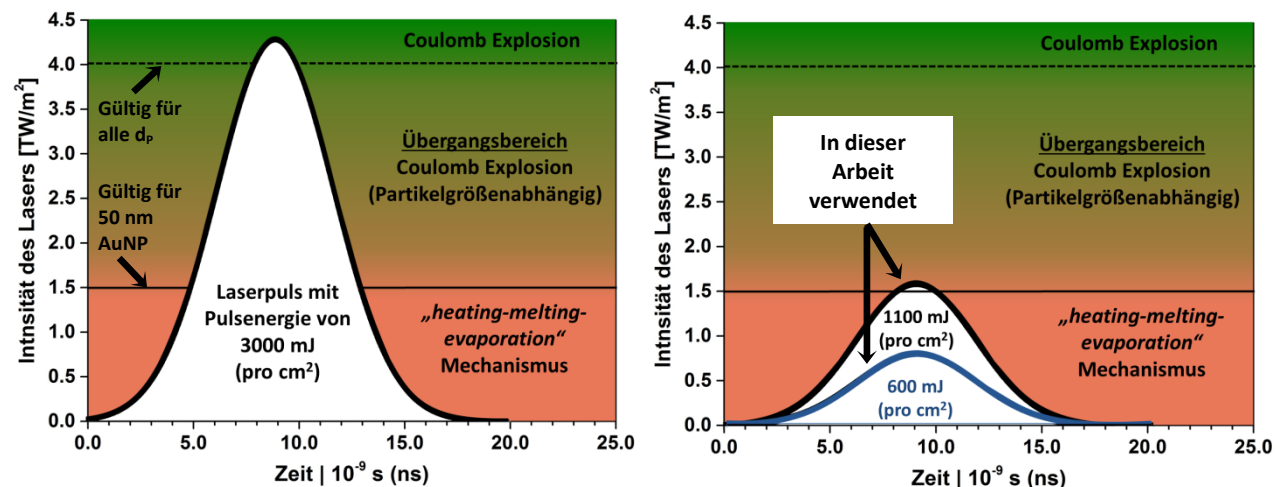


Abb. 5 Rechnerische Änderung der Laserintensität eines 7 ns Laserpulses sowie die zu erwartenden Fragmentierungsregime (in Anlehnung an [09 Pya]) von bestrahlten AuNP (Laserwellenlänge 532 nm)

Desweiteren muss bei Nanosekunden-Laserpulsen dieser Sachverhalt noch durch den überlagerten „*heating-melting-evaporation*“ Mechanismus ergänzt werden. Eine Überlagerung beider Mechanismen ist zu erwarten, da die Verdampfung der Nanopartikel gemäß Werner et al. bereits bei Laserfluenzen von

33 mJ/cm<sup>2</sup> (beachte <sup>21</sup>) auftritt, während im Falle der Coulomb-Explosion Laserfluenzen von 1050 mJ/cm<sup>2</sup> (beachte <sup>22</sup>) notwendig wären (vergleiche Abb. 5). Wird entsprechend, wie in Abb. 5 (links) gezeigt, ein Laserpuls mit einer Fluenz von 3000 mJ/cm<sup>2</sup> verwendet, würde innerhalb der ersten 5 ns der „heating-melting-evaporation“ Mechanismus dominieren, wobei sich jedoch im Zeitintervall von 5-8 ns ein Übergangsbereich einstellt. Hierbei können abhängig von der Partikelgröße<sup>23</sup> sowohl die Coulomb-Explosion als auch eine einfache Partikelverdampfung (für Partikel unterhalb der Grenz-Intensität) auftreten. Am Peakmaximum würde unter diesen Bedingungen dann die Coulomb-Explosion dominieren und alle AuNP unabhängig von deren Partikelgröße betreffen. Gemäß Abb. 5 (rechts) sind in den später beschriebenen Experimenten jedoch wesentlich geringere Fluenzen verwendet worden. Folglich spielt die Coulomb-Explosion für diese Arbeit nur eine untergeordnete Rolle, da lediglich im Falle der höchsten betrachteten Laserfluenz für die Partikelfraktion von 45-55 nm eine Coulomb-Explosion hypothetisch möglich wäre<sup>24</sup>. Wie bereits vorab diskutiert beruhen die in Abb. 5 eingezeichneten Grenzen jedoch auf idealisierten Annahmen, welche weder die für Phasenübergänge notwendige Energie berücksichtigen, noch thermische Effekte wie den Wärmeübergang [15 Baf] [14 Has-I] oder das „Plasmon-Bleaching“ [98 Hod] [14 Has-I]. Dementsprechend wird für diese Arbeit und die hier betrachteten Energiedichten des Nanosekundenlasers der „heating-melting-evaporation“ Mechanismus als dominierender Prozess betrachtet und im Folgenden näher erläutert.

Insawa et al. adaptierten und konkretisierten den „heating-melting-evaporation“ Mechanismus und beschrieben ihre Ergebnisse durch einen Verdampfungsprozess, bei dem die Nanopartikeloberfläche schichtweise verdampft wird. Abhängig vom Ausmaß des Energieeintrags geht dabei nur ein Teil des Nanopartikels in die Gasphase über (geringe Laserfluenz), während der restliche Partikel mit verminderter Partikelgröße zurückbleibt [05 Ins]. Basierend auf dieser thermodynamischen Sichtweise wird meist als typische Randbedingung zur Modellierung (des „heating-melting-evaporation“) festgelegt, dass die Größenreduktion genau dann stattfindet, wenn die Nanopartikeltemperatur, wie in Abb. 4 skizziert, die Verdampfungstemperatur des Materials übersteigt ( $T_{AuNP}(r, t) \geq T_{verd, AuNP}$ ) [12 Has] [06 Kab] [14 Has-II] [99 Kod]. Die Berücksichtigung einer Abnahme der Verdampfungstemperatur bei sinkender Nanopartikelgröße<sup>25</sup>, wird dabei typischerweise erst für Partikelgrößen unterhalb von 5 nm relevant [76 Buf] [02 Dic]. Einige Autoren berichten jedoch ebenfalls über Beobachtungen, bei denen die Verdampfung der Nanopartikel scheinbar bei Temperaturen unterhalb der Siedetemperatur von Gold stattfindet [05 Ins] [14 Gor]. Ohne eine physikalische Erklärung für diese Beobachtung zu geben, kommen Mitarbeiter der Hashimoto-Gruppe bei Simulationen zum Temperaturverlauf während der Laserbestrahlung zu dem Schluss, dass dieser Effekt ausschließlich bei gehindertem Wärmeübergang (z.B. durch eine Dampfblase um den Nanopartikel) stattfindet [14 Has-II].

Damit die Temperaturänderung von Nanopartikel und Fluid während der Laserbestrahlung berechnet werden kann, ist es vorab notwendig den Energieanteil, welcher vom Nanopartikel aus der eingestrahlten Laserenergie aufgenommen wird zu bestimmen. Dazu muss die Ausbreitung von

---

<sup>21</sup> Bezogen auf 55 nm ± 7 nm AuNP, bei 532 nm Laserpulsen und einer Pulsdauer von 10 ns [11 Has]

<sup>22</sup> Pyatenko et al. geben eine minimal notwendige Laserintensität zum Erreichen der Coulomb-Explosion von  $1,5 \cdot 10^{12} \text{ W/m}^2$  bezogen auf 50 nm AuNP, bei 532 nm Laserpulsen und einer Pulsdauer von 10 ns an. Übertragen auf die hier verwendete Pulsdauer von 7 ns ergibt sich eine Grenz-Laserfluenz von  $(1,5 \cdot 10^{12} \text{ W/m}^2) \cdot (10^{-4} \text{ m}^2/\text{cm}^2) \cdot (7 \cdot 10^{-9} \text{ s}) = 1,05 \text{ J/cm}^2$ .

<sup>23</sup> Gemäß Pyatenko et al. wird im Falle von 50 nm AuNP die geringste Intensität benötigt, um die Coulomb-Explosion zu ermöglichen. Für kleinere und größere Partikel sind jedoch höhere Intensität notwendig, weshalb die Coulomb-Explosion bei den anderen Partikelgrößen (ungleich 50 nm) erst sukzessive mit weiter ansteigender Laserintensität einsetzt.

<sup>24</sup> Diese Partikelfraktion nimmt bei dem in den Experimenten verwendeten Ausgangskolloid lediglich 10 % der Gesamtmasse ein

<sup>25</sup> steigender Krümmungsradius → Effekt der Oberflächenspannung

elektromagnetischen Wellen im Nanopartikel, auf Basis der Mie-Theorie, als Lösung der Maxwell-Gleichung berechnet werden. Für den von der Anregungswellenlänge  $\lambda$  und der vorliegenden Nanopartikelgröße  $d_{NP}$  abhängigen Absorptionsquerschnitt  $C_{Abs}(\lambda, d_{NP})$  gilt<sup>26</sup>:

$$C_{Abs}(\lambda, d_{NP}) = C_{Ext}(\lambda, d_{NP}) - C_{Sca}(\lambda, d_{NP})$$

$$= \frac{2\pi}{k^2} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} (2 \cdot j + 1) \cdot \left( \text{Re}(a_j + b_j) - |a_j|^2 - |b_j|^2 \right) \quad [15 \text{ Baf}] \quad \text{Gl.} \quad 1$$

Die Größen  $a_j$  und  $b_j$  in Gleichung 1 stellen wiederum komplexe Zahlen dar, welche sich aus Ricatti-Bessel-Funktionen zusammensetzen und die Eigenschaften des Nanopartikels als Dielektrikum beschreiben.  $\text{Re}(a_j + b_j)$  stellt hierbei den Realteil der Größen  $a_j$  und  $b_j$  dar, während  $\vec{k}$  den Wellenvektor, und  $j$  einen freien Parameter zur Lösung der Ricatti-Bessel-Funktionen repräsentiert. Nähere Hintergründe zur Berechnungsgrundlage können den folgenden Veröffentlichungen entnommen werden [08 Mie] [00 Lin] [15 Baf]. Mithilfe des derartig berechneten Absorptionsquerschnitts  $C_{Abs}(\lambda, d_{NP})$  (Einheit  $m^2$ ), kann anschließend der von einem Nanopartikel mit Durchmesser  $d_{NP}$  absorbierte Anteil der eingestrahlten Energie durch Gleichung 2 berechnet werden:

$$E_{Abs}(\lambda, d_{NP}) = C_{Abs}(\lambda, d_{NP}) \cdot \frac{E_{Puls}}{A_{Puls}} \quad \text{Gl.} \quad 2$$

Nach der Energieabsorption findet die eigentliche graduelle Temperaturerhöhung des Nanopartikels, entsprechend dem „Two Temperatures Model“ [96 Chi] [08 Lin], erst nach Einsetzen der Elektron-Phonon-Relaxation nennenswert statt. Diese tritt typischerweise wenige Pikosekunden nach erfolgter Elektronen-Laser-Wechselwirkung auf [00 Lin] [09 Pya]. Dementsprechend kann für ns-Laserpulse, durch den etwa drei Dekaden länger andauernden Energieeintrag die stattfindende Temperaturerhöhung, bezogen auf das Metallgitter als thermodynamischer Gleichgewichtsprozess betrachtet werden. Das Temperaturprofil des Nanopartikels ändert sich somit direkt proportional zur temporalen Intensitätsverteilung des Laserpulses (üblicherweise als zeitliche Gaußverteilung), wobei die Temperaturerhöhung durch den überlagerten Wärmeübergang zum umgebenden Fluid abgeschwächt und verzögert wird [15 Baf] [12 Has] [14 Has-II]. Die steigende Nanopartikeltemperatur führt durch unelastische Elektronenstreuung an Phononen (Gitterschwingungen), gleichzeitig zu einer zunehmenden Dämpfung der Plasmonenresonanz und somit zu einem abnehmenden Absorptionsquerschnitt  $C_{Abs}(\lambda, d_{NP}, T)$ . In der Literatur wird dieser Effekt häufig als „Plamon Bleaching“ bezeichnet [98 Hod] [14 Has-II]. Somit ist der Absorptionsquerschnitt neben den bereits genannten Einflussgrößen auch eine Funktion der Nanopartikeltemperatur. Dementsprechend ändert sich dieser abhängig vom zeitlichen Intensitätsverlauf des Laserpulses, was die detaillierte Simulation der Nanopartikelaufheizung bei ns-Pulsen (verglichen zu fs-Pulsen) zusätzlich erschwert [14 Has-II].

Während frühere Modelle den parallel stattfindenden Wärmeübergang bei der Aufheizung noch unberücksichtigt ließen [99 Kod] [09 Pya], zeigen neuere Modelle, dass die Betrachtung von partikelgrößenabhängigen Wärmeübergangsphänomenen bereits bei der Beschreibung von laserinduzierten Dampfblasen am Nanopartikel essentiell ist [15 Baf]. Diese treten auf wenn die Temperatur des Wassers dessen Spinodalttemperatur (277 °C) überschreitet. Die Dampfblase kann dabei gemäß Arbeiten von Plech et al. bereits mehrere 100 ps bis wenige ns nach Eintreffen der Laserstrahlung entstehen und somit ns-Laserpulse überlagern [11 Ple]. Entsprechend Abb. 4 spielt diese entstehende

<sup>26</sup> Mit dem Extinktionsquerschnitt  $C_{Ext}$  bzw. dem Streuquerschnitt  $C_{Sca}$  des Nanopartikels

nanometergroße Dampfblase, welche den Nanopartikel während dessen Verdampfung umgibt, für die Reifung der neuen Nanopartikel-Fraktion möglicherweise eine wesentliche Rolle.

In mathematischen Modellen wird der Wärmeübergang am Nanopartikel sowohl von Baffou et al. als auch Hashimoto et al. klassisch, basierend auf folgender Wärmebilanz beschrieben

$$\frac{1}{V_{NP}} \cdot C_{Abs}(\lambda, d_{NP}) \cdot \frac{E_{Puls}(t)}{A_{Puls}} \cdot \dot{N}_{Puls} = \zeta_{NP} \cdot \rho_{NP} \cdot \frac{\delta T_{NP}(x, t)}{\delta t} - \chi \cdot S_{NP} \cdot \delta T_{NP}(x, t) \quad \text{Gl. 3}$$

wobei die Größe  $\chi$  dabei für den gesamten Wärmeübergangskoeffizienten bzw.  $1/\chi$  für den Kapitza-Widerstand steht [15 Baf] [11 Has]. Der Kapitza-Widerstand beschreibt hierbei den verminderten Wärmeübergang zwischen Festkörper und Fluid, welcher z. B. durch Verunreinigungen an der NP-Oberfläche zustande kommen kann. Auf Basis der Modelle schlussfolgern Baffou et al., dass der Kapitza-Widerstand im Falle von Nanosekundenpulsen und Nanopartikeln  $<40$  nm aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche dieser NP<sup>27</sup>, einen vernachlässigbaren Einfluss ausübt [15 Baf]. Entsprechend wird die Fragmentierung von AuNP mit  $d_{AuNP} < 40$  nm, nicht nur durch den abnehmenden volumengewichteten Absorptionsquerschnitt, sondern insbesondere durch die steigenden Wärmeverluste erschwert (steigende spezifische Oberfläche). Dementsprechend steigt die notwendige Schwellfluenz zur Fragmentierung von AuNP kleiner 40 nm mit sinkender Partikelgröße signifikant an. Dies wird durch die Beobachtungen von Hashimoto et al. unterstützt, wonach bei steigender Laserfluenz im Bereich der Teilverdampfung eines Nanopartikels die minimale Nanopartikelgröße des zurückbleibenden Partikels abnimmt [14 Has-II]. Des Weiteren zeigen Werner et al. im Rahmen von Fragmentierungsversuchen bei unterschiedlichen Umgebungsdrücken und Laserfluenzen eine signifikant höhere notwendige Fluenz bei steigenden Druck<sup>28</sup> [12 Has]. Eine theoretische Arbeit konnte darauf aufbauend nachweisen, dass dieser Effekt auf der zunehmenden Verdampfungstemperatur der AuNP<sup>29</sup> sowie einem besseren Wärmeübergang<sup>30</sup> zwischen Nanopartikel und Fluid bei steigendem Druck basiert [14 Has-II]. Bei Umgebungsdrücken unterhalb des kritischen Drucks von Wasser findet man in Analogie, dass die notwendige Fluenz zur Erzeugung einer laserinduzierten Dampfblase am Nanopartikel ebenfalls vom Energieeintrag (abhängig von NP Größe) in den Nanopartikel sowie dem Wärmeübergang in die Flüssigkeit abhängt [11 Lap] [12 Has] [15 Baf]. Zu beachten ist hierbei, dass diese Nanoblasen zusätzlich den Absorptionsquerschnitt und den Wärmeübergang beeinflussen können. Die Bildung der Blasen setzt dabei meist nur wenige Nanosekunden nach dem Auftreffen des Laserpulses ein und kann ns-Pulse damit, noch während diese andauern, beeinflussen [11 Ple].

Nach erfolgter Fragmentierung der Kolloide wurde sowohl für Platin- als auch Gold-Nanopartikel eine Reifung der Kolloide beobachtet [16 Jen]. Aufgrund des hyperbolischen Anstiegs ( $\sim \frac{1}{d_{NP}}$ ) der spezifischen Nanopartikeloberfläche (als  $\frac{m^2}{g}$ ) mit abnehmenden Partikeldurchmesser, weisen besonders Nanopartikel mit  $d_{NP} < 3$  nm eine Wachstumskinetik auf [16 Jen]. Diese ist mit der steigenden Zahl an hochenergetischen Defektstellen, sowohl während der Entstehung als auch mehrere Tage nach der Fragmentierung begründet.

<sup>27</sup> sowie vergleichbaren Zeitskalen von Energieeintrag und Wärmeübergang

<sup>28</sup> sowie engere Nanopartikelverteilungen bzw. einen geringeren Anteil an auftretenden Agglomeraten

<sup>29</sup> Druckabhängigkeit der Siedetemperatur  $T_{verd, AuNP}$  gemäß Clausius Clapeyron

<sup>30</sup> Bildung einer überkritischen Wasserphase um den erhitzten Nanopartikel

Jendrzej et al. konnten dabei erstmalig die Wachstumskinetik lasergenerierter ligandenfreier Pt- und Au-Nanopartikel über mehrere Tage hinweg, durch eine Kombination aus Ostwald-Reifung und orientierter Koaleszenz<sup>31</sup> mathematisch beschreiben [16 Jen]. Durch Einsatz einer *in-situ*-Trägerung während der Ablation konnten Mafune et al. wiederum zeigen, dass es bereits in den ersten Nanosekunden nach der Partikelnukleation zu signifikanten Wachstumsprozessen der Nanopartikelcluster kommt [14 Maf]. Hierbei adsorbierten die Nanopartikelcluster an bereits während der Nanopartikelnukleation präsenten SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln, womit das Wachstum der Nanopartikelcluster unterdrückt wurde [14 Maf]. Dementsprechend ist die Fixierung der Nanopartikel an größeren Strukturen ein probates Mittel, um Wachstumsprozesse zu verhindern und die Nanopartikel z. B. innerhalb katalytischer Applikationen nutzen zu können [15 Don]. Darauf aufbauend werden im folgenden Kapitel deshalb der aktuelle Stand der Forschung sowie Voraussetzungen zur erfolgreichen Adsorption von lasergenerierten Nanopartikeln an Trägermedien genauer erläutert.

### **2.3. Adsorptionseigenschaften von Nanopartikeln auf oxidischen Adsorbentien**

Die Immobilisierung von kolloidalen Nanopartikeln zur Erzeugung funktionaler Oberflächen ist eine wesentliche Grundvoraussetzung, um die praktische Anwendbarkeit der Nanopartikel z.B. in biologischen [14 Hav], katalytischen [15 Don] oder optischen [07 Yan] Applikationen zu ermöglichen [17 Zha-II]. Ein wesentlicher Vorteil der Trennung von Nanopartikelherstellung und Deposition in zwei individuelle Prozessschritte besteht, verglichen mit einstufigen Darstellungsmethoden (z.B. das „*wet impregnation*“ Verfahren), in der freien und unabhängigen Einstellbarkeit von Beladung und Partikelgröße der auf dem funktionalisierten Träger adsorbierten Nanopartikel [91 Boe] [96 Boe]. Wesentliche Voraussetzung für diese Methodik ist jedoch eine attraktive Wechselwirkung zwischen Nanopartikel und Adsorbens, welche die Abscheidung der Nanopartikel ermöglicht. Neben Van-der-Waals (VDW)-Kräften, welche erst auf sehr kurzen Distanzen wirken, spielen hierbei insbesondere elektrostatische Anziehungskräfte eine entscheidende Rolle. Die Ladung von Nanopartikel und Adsorbens kann dabei sowohl aus einer Oberflächenoxidation des Nanopartikels selbst, als auch durch die Anwesenheit von auf der Oberfläche adsorbierten Liganden mit permanenter Ladung hervorgerufen werden. Die Deposition von chemisch hergestellten Nanopartikeln erfordert jedoch aufgrund der teils sterischen Behinderung der Deposition eine Oberflächenmodifikation z.B. mit polaren Polymeren wie Dendrimeren [96 Bar] oder Organosiloxanen [98 Nat] bzw. ionischen Polymeren wie Polyallylaminhydrochlorid (PAH) [13 Ocw]. Eine Besonderheit stellen hierbei Nanopartikel dar, welche nach der sogenannten Ethylenglykol-Methode hergestellt werden. Die Besonderheit dieser chemischen Syntheseroute ist gemäß der Autoren die ligandenfreie Natur der damit hergestellten Nanopartikel [11 Wang]. Durch die Ligandenfreiheit der Nanopartikel kann sowohl eine sterische Hinderung der Adsorption oder gar eine Desorptionskinetik<sup>32</sup> vermieden werden [12 Wag].

Adamczyk et al. untersuchten diesbezüglich die Adsorptionskinetik von Citrat-bedeckten AgNP an PAH-modifizierten Silikat-Oberflächen und fanden dabei zu Beginn der Adsorption eine weitestgehend diffusionskontrollierte Kinetik  $\sim t^{0,5}$  [10 Ada]. Mit ansteigender Beladung geht diese aufgrund von teilweise blockierten Oberflächenzentren zunehmend in eine Gleichgewichtskinetik über, welche die Autoren durch ein mathematisches Modell namens „*Random Sequential Adsorption*“ (RSA) erfolgreich beschreiben können [13 Ocw] [10 Ada]. Der Belegungsgrad nimmt dabei proportional mit steigender

---

<sup>31</sup> Basierend auf dem kinetischen Modell von Ribeiro und Leite [10 Lei].

<sup>32</sup> Durch den direkten Kontakt von Nanopartikel und Träger sind die Van-der-Waalsschen Anziehungskräfte effektiv wirksam

Ionenstärke zu, da hierbei die elektrostatische Repulsion zwischen den bereits adsorbierten Nanopartikeln sinkt, womit höhere Packungsdichten (bzw. Beladungen) ermöglicht werden. Bezüglich der Dauer zur Bildung einer Monolage beobachten die Autoren hierbei eine Reduktion der Adsorptionsdauer mit sinkender Partikelgröße ( $t_{Ads} \sim d_{NP}^3$ ) bzw. steigender Partikelkonzentration<sup>33</sup> ( $t_{Ads} \sim \frac{1}{c_{NP}^2}$ ) [15 Ocw]. Die Kinetik des Prozesses (sowie das Modell) basiert jedoch im Falle der mit Citrat funktionalisierten Nanopartikel auf einem Gleichgewichtsprozess aus Adsorption und Desorption. Entsprechend beobachten die Autoren neben Adsorptionsprozessen ebenfalls eine Desorptionskinetik, insofern die mit AgNP beladenen Oberflächen mit Fluiden behandelt wurden, welche keine Nanopartikel enthielten [13 Ocw] [15 Ocw]. Anhand der Desorptionskinetik konnten die Autoren für funktionalisierte AgNP ( $d_{AgNP} = 15 \text{ nm}$ ) eine Adsorptionseenthalpie im Bereich von  $-17 \cdot k_B \cdot T$  ermitteln, welche betragsmäßig etwa um den Faktor 4 kleiner war als die nach der DLVO-Theorie zu erwartende Adsorptionseenthalpie [13 Ocw]. Darauf aufbauend schlussfolgern Adamczyk et al., dass zwischen dem PAH-funktionalisierten Substrat und den mit Citrat-funktionalisierten AgNP keine direkte VDW-Attraktion auftritt. Vielmehr ist die Adsorption in diesem Falle rein auf eine elektrostatische Anziehung zwischen negativ geladenen Citrat-stabilisierten AgNP und positiv geladener mit PAH funktionalisierter Oberfläche zurückzuführen [13 Ocw]. Für die potentielle Verwendung in biologischen und katalytischen Applikationen stellt dieses Ergebnis einen entscheidenden Nachteil dar, da eine Nanopartikeldesorption die wesentlichen Kompositeigenschaften verändern würde.

Welchen Einfluss Liganden auf die Adsorption von Nanopartikeln an unbehandelten oxidischen Strukturen haben können, konnten Wagener et al. anhand von lasergenerierten AgNP zeigen [12 Wag]. Hierbei wurden ligandenfreie AgNP schrittweise mit definierten Mengen an Citrat-Liganden versetzt. Die Autoren beobachteten eine signifikante Abnahme der Adsorptionseffizienz, sobald die Ligandenbedeckung der AgNP mehr als 50% betrug [12 Wag]. Andererseits wurden im Falle der Adsorption von ligandenfreien AgNP keinerlei Desorptionseffekte beobachtet, was von den Autoren sowohl auf wirksame VDW- als auch elektrostatische Anziehungskräfte zurückgeführt wird [12 Wag]. Darauf aufbauend zeigen Marzun et al., dass eine effiziente Trägerung von lasergenerierten Nanopartikeln an unbehandelten oxidischen Strukturen vor allem unter Bedingungen erfolgt, bei denen der vorherrschende pH-Wert zwischen den isoelektrischen Punkten von Träger und Nanopartikel liegt [14 Mar]. Hierdurch sind Nanopartikel und Träger entgegengesetzt aufgeladen, womit in Anlehnung an die zuvor diskutierten Arbeiten von Adamczyk et al. weiterreichende elektrostatische Attraktionskräfte auftreten [13 Ocw] [14 Mar]. Da jedoch Marzun et al. ligandenfreie Nanopartikel verwenden, treten in diesem Falle durch den direkten Kontakt von Nanopartikel und Träger zusätzliche attraktiv wirkende VDW-Kräfte  $\psi_{attr}(x)$  auf [14 Mar]. Gemäß der Theorie von Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) können diese im Falle zweier Sphären mit den Größen  $r_1$  und  $r_2$  und einem Abstand der Oberflächen  $x$  durch Gleichung 4 beschrieben werden [97 Hie].

$$\psi_{attr}(x) = \frac{-A_H}{6} \cdot \left( \frac{2 \cdot r_1 \cdot r_2}{a_1} + \frac{2 \cdot r_1 \cdot r_2}{a_2} + \ln \left( \frac{a_1}{a_2} \right) \right) \quad \text{Gl. 4}$$

mit

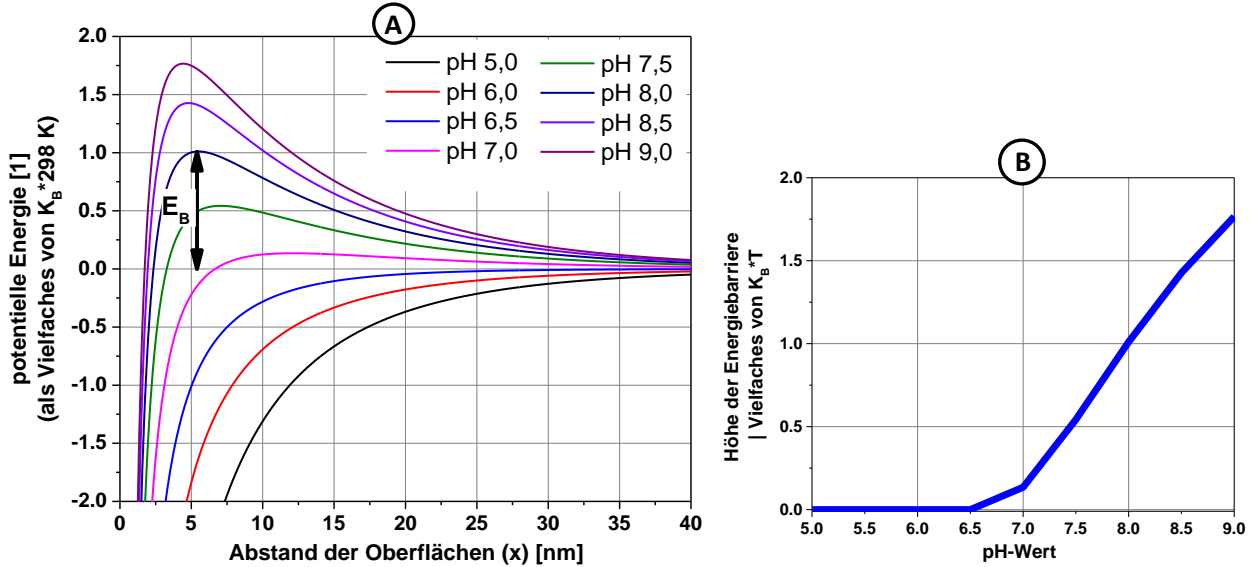
$$a_1 = x^2 + 2 \cdot x \cdot (r_1 + r_2)$$

$$a_2 = x^2 + 2 \cdot x \cdot (r_1 + r_2) + 4 \cdot r_1 \cdot r_2$$

<sup>33</sup> Durch die hohe Partikelkonzentration steigt die Wahrscheinlichkeit, dass Nanopartikel und Oberfläche wechselwirken. Gleiches gilt mit sinkender Partikelgröße da unter diesen Bedingungen der Diffusionskoeffizient ansteigt [07 Mäd].



Dabei beschreibt  $A_H$  die Hamaker-Konstante, welche im Falle von AuNP mit einer Partikelgröße von 7 nm einen Wert von  $A_{H,Au7nm} = 3,7 \cdot 10^{-19} J$  aufweist [15 Wij]. Im Falle von  $TiO_2$ -Partikeln von etwa 25 nm beträgt die Hamaker Konstante  $A_{H,TiO_225nm} = 5,35 \cdot 10^{-20} J$  [97 Ber]. Die in Gleichung 4 zu verwendende mittlere Hamaker Konstante ist dann typischerweise über  $\sqrt{A_1^2 \cdot A_2^2}$  berechenbar [05 Lee].



**Abb. 6 A:** Änderung der potentiellen Energie (berechnet bei 298 K als Summe von Gleichung 4 und 5 für die Interaktion von 7 nm AuNP und 25 nm  $TiO_2$ -Partikeln (P25) bei verschiedenen pH-Werten.  $E_B$  zeigt die maximale Energiebarriere. **B:** Änderung von  $E_B$  mit dem pH-Wert.

Zur Berechnung der elektrostatischen Repulsionskräfte wird wiederum auf die verallgemeinerte Hogg-Healy-Fuersteneau (HHF)-Beziehung (siehe Gleichung 5) zurückgegriffen. Hierbei beschreiben  $\zeta_1$  und  $\zeta_2$  die Zetapotentialen der beiden interagierenden Sphären und  $\epsilon_l$  die Dielektrizitätskonstante der umgebenden Flüssigkeit [94 Sad].

$$\psi_{el.stat}(x) = \frac{\epsilon_l}{4} \cdot \frac{r_1 \cdot r_2}{x + r_1 + r_2} \cdot [(\zeta_1 + \zeta_2)^2 \cdot \ln(1 + e^{-\kappa \cdot x}) + (\zeta_1 - \zeta_2)^2 \cdot \ln(1 - e^{-\kappa \cdot x})] \quad \text{Gl. 5}$$

Dabei sei angemerkt, dass Sader et al. die Zetapotentialen als reduzierte Zetapotentialen angeben. Diese Transformation wurde in Gleichung 5 nicht übernommen. Durch Summation der Attraktions- (Gleichung 4) und Repulsionskräfte (Gleichung 5) kann anschließend das Gesamtpotential der VDW-Kräfte basierend auf den vom pH-Wert abhängigen Zetapotentialen berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Abb. 6 A für die Interaktion von AuNP und  $TiO_2$  (P25) dargestellt. Daraus geht hervor, dass im Falle von pH-Werten kleiner pH 6,4 (entspricht dem IEP von  $TiO_2$ <sup>34</sup>) keine Energiebarrieren auftreten, womit in diesem Falle die von Marzun et al. beobachtete spontane Adsorption stattfinden kann [14 Mar]. Die Ausbildung der Oberflächenladung wird gemäß der Skizze in Abb. 7 A durch die Adsorption von Wasser an der  $TiO_2$ -Oberfläche unter Bildung von Ti-OH-Gruppen hervorgerufen [15 Ben]. Da diese Ti-OH-Gruppen einen amphoteren Charakter aufweisen, ist die Oberflächenladungsdichte, wie vorab beschrieben, vom pH-Wert abhängig. Entsprechend Abb. 7 B führen damit pH-Werte, welche zwischen

<sup>34</sup> Der IEP von lasergenerierten AuNP befindet sich im Bereich von pH 2. Für pH < 2 wird ein erneutes Auftreten von Energiebarrieren erwartet. Der pH-Bereich wurde jedoch zur Wahrung der Übersichtlichkeit in Abb. 6 auf den (für die Trägerung relevanten) Bereich von pH 5 – pH 9 beschränkt.

dem IEP von  $\text{TiO}_2$  und AuNP liegen zur Ausbildung elektrostatischer Anziehungskräfte, während sich entsprechend Abb. 7 C für pH-Werte oberhalb des IEP von  $\text{TiO}_2$  zunehmend repulsive Kräfte ausbilden. Entsprechend Abb. 6 A bewirken diese repulsiven Kräfte mit dem pH-Wert ansteigende Energiebarrieren, welche in Anlehnung an Marzun et al. die Adsorption der AuNP auf  $\text{TiO}_2$  behindern können [14 Mar].

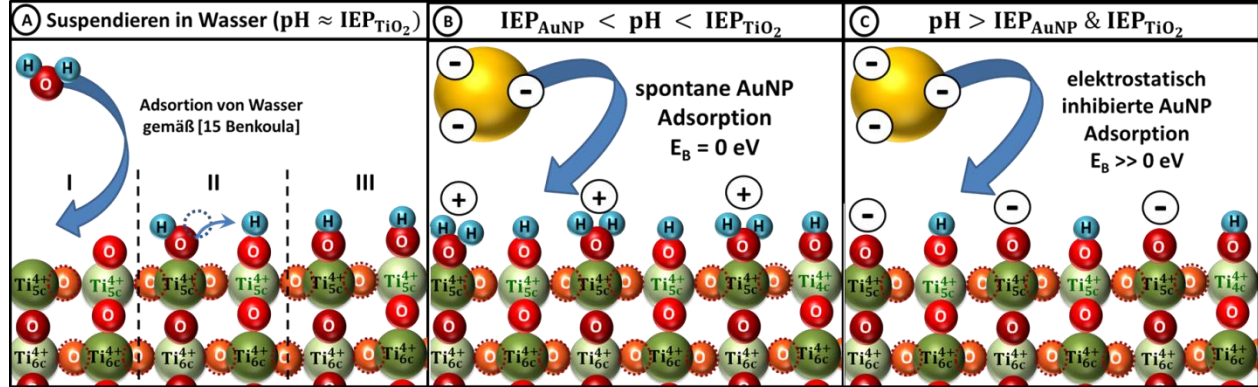


Abb. 7 Schematische Darstellung der Vorgänge während A: der Hydratisierung der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche; B: der elektrostatisch unterstützten AuNP Adsorption und C: der elektrostatischen Inhibierung im jeweils gegebenen pH-Regime.

Die Abhängigkeit der Energiebarriere vom pH-Wert ist in Abb. 6 B exemplarisch gegen den pH-Wert aufgetragen. Gemäß dieser Berechnung (Abb. 6 B) entspricht die maximale Höhe der Barriere bei pH 8 genau der kinetischen Energie der Nanopartikel  $E_B = E_{\text{Kin}} = K_B \cdot T$  (im Falle von  $T = 298 \text{ K}$ ). Dementsprechend ist die kinetische Energie im Falle von pH 8, unter der Annahme, dass die Geschwindigkeitsvektoren (von zusammenstoßendem AuNP- und  $\text{TiO}_2$ -Partikel) im  $90^\circ$  Winkel zueinanderstehen, gerade noch ausreichend, um die Energiebarriere zu überwinden und damit eine Partikelabscheidung hervorzurufen. Dieser diffusionskontrollierte Übergangsbereich wird ebenfalls durch Marzun et al. und Wagener et al. bei der Adsorption von lasergenerierten Nanopartikeln postuliert, ohne diesen jedoch näher zu quantifizieren [12 Wag] [14 Mar].

Unabhängig von der An- oder Abwesenheit von Liganden wird nach erfolgreicher Adsorption von Nanopartikeln am Trägermedium eine Verschiebung des Strömungs- bzw. Zetapotentials des Adsorbens mit steigender Beladung beobachtet [15 Ocw] [14 Mar]. Dementsprechend wird die Oberflächenladung des Adsorbens mit steigender Nanopartikelbeladung zunehmend durch die elektrochemischen Eigenschaften der Nanopartikel geprägt [14 Mar]. Damit nähert sich der isoelektrische Punkt des Adsorbens mit zunehmender Adsorbatbeladung an den isoelektrischen Punkt der Nanopartikel an [15 Mar]. Die Änderung der Nettoladung am Adsorbens kann entsprechend direkt mit der Menge an adsorbierten Nanopartikeln bzw. der Oberflächenladungsdichte (Gleichung 6) ermittelt werden.

$$\Psi = \frac{\zeta}{A_1} \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot \kappa \cdot \sinh(A_1) \cdot \left[ 1 + \frac{1}{\kappa \cdot r_{\text{NP}}} \cdot \frac{2}{\cosh^2\left(\frac{A_1}{2}\right)} + \frac{1}{(\kappa \cdot r_{\text{NP}})^2} \cdot \frac{8 \cdot \ln\left(\cosh^2\left(\frac{A_1}{2}\right)\right)}{\sinh^2(A_1)} \right]^{1/2} \quad \text{Gl. 6}$$

Durch einen speziellen numerischen Lösungsansatz der Poisson-Boltzmann-Gleichung konnten Oshima et al. [10 Ohs] einen, im Vergleich zu konventionellen Lösungen von Loeb et al. [61 Loe] verbesserten Zusammenhang zwischen der Oberflächenladungsdichte und Zetapotential aufstellen. Die von Oshima

et al. gefundene Lösung ist in Gleichung 6 gezeigt, wobei  $A_1 = \frac{z \cdot e \cdot \zeta}{2 \cdot k_B \cdot T}$  gilt [10 Ohs]. Eine grafische Darstellung der Gleichung ist in Abb. 64 (siehe Anhang Seite 171) für verschiedene relevante Partikelgrößen dargestellt. Aufgrund der ansteigenden Nettoladung am Adsorbens kommt es neben der von Adamczyk et al. beobachteten geometrischen Blockierung von Adsorptionsplätzen, ebenfalls zu einer zunehmenden elektrostatischen Abschirmung des Adsorbens [10 Ada]. Mit steigender Beladung nimmt damit nach Überschreitung einer kritischen Beladung die Adsorptionseffizienz ab [12 Wag] [10 Ada]. Insbesondere für lasergenerierte (ligandenfreie) Nanopartikel wird hierbei typischerweise eine Adsorptionsisotherme nach Freundlich beobachtet, nach welcher die Adsorptionseenthalpie exponentiell, z.B. auf Basis der oben angeführten Gründe, abnimmt [12 Wag] [14 Mar]. Zusätzlich können, insbesondere in der Katalyse relevante „*Strong-Metal-(to)-Support-Interactions*“ (SMSI), die Adsorption der Nanopartikel am oxidischen Träger beeinflussen. Solche SMSI treten z.B. bei der Interaktion von AuNP mit Übergangsmetalloxiden wie ZnO und TiO<sub>2</sub> auf. Diese Wechselwirkungen können dabei jedoch aktuell häufig nur durch Simulationen oder anspruchsvolle Röntgenabsorptionsmessungen (EXAFS) detailliert untersucht werden. In diesem Zusammenhang konnten Marzun et al. anhand von EXAFS-Messungen an lasergenerierten PtNP bereits zeigen, dass sich der Oxidationszustand der PtNP bei der Deposition auf TiO<sub>2</sub> nicht ändert [16 Mar-I]. „*Density-Funktional-Theory*“ (DFT)-Simulationen zur Interaktion von AuNP- und TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln zeigen dabei, dass für die Adsorption von AuNP insbesondere an Sauerstofffehlstellen am TiO<sub>2</sub>, starke Wechselwirkungen mit Adsorptionsenergien von -1,5 bis -4 eV/Atom auftreten, welche jedoch abhängig von der detaillierten Adsorptionsposition ist [04 Oka] [04 Lop] [00 Goo] [03 Hwa]. Des Weiteren berichten Strunk et al. die Ausbildung von Sauerstofffehlstellen (unter CO- bzw. H<sub>2</sub>-Atmosphäre) im Kontaktbereich („*Perimeter*“) zwischen ZnO und AuNP, aufgrund von auftretenden SMSI's [09 Str]. Vergleichbare Untersuchungen am Au-TiO<sub>2</sub>-System sind aktueller Gegenstand der Forschung. Hierbei stellen lasergenerierte ligandenfreie Nanopartikel ideale Modellmaterialien dar [15 Bal]. Dementsprechend zeigt sich die vielseitige Anwendbarkeit und Bedeutung von ligandenfreien Nanopartikeln insbesondere bei direktem Kontakt zum Trägermaterial. Die Bedeutung derartiger Strukturen in der heterogenen Katalyse wird im nächsten Abschnitt überblickend erarbeitet.

#### **2.4. Bedeutung ligandenfreier Nanopartikel in der heterogenen Katalyse**

Aufgrund der hohen Ionisationsenergie gilt die makroskopische Goldoberfläche bekanntermaßen als chemisch inert. Maßgeblich vorangetrieben durch unabhängige praktische Arbeiten von Masatake Haruta [87 Har] [05 Har] sowie theoretischen und praktischen Ergebnissen zur Hydrochlorination von Acetylen durch Graham J. Hutchings [85 Hut] [05 Har], änderte sich diese Sichtweise Ende der 80er Jahre drastisch [05 Har]. Haruta konnte damals erstmalig experimentell feststellen, dass die Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> durch AuNP mit Partikelgrößen unterhalb von 10 nm, welche zusätzlich auf Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO bzw. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> geträgert worden, selbst bei Temperaturen von -70°C noch mit einer Effizienz von 100% erfolgt [87 Har]. In späteren Veröffentlichungen konnte die Aktivität der AuNP, neben der Wechselwirkung mit dem verwendeten Träger, vor allem auf die Größe der AuNP zurückgeführt werden, wobei Nanopartikel kleiner 5 nm eine exponentiell ansteigende („*Turn Over Frequency*“) TOF aufweisen [87 Har] [97 Har]. Spätere Arbeiten weiteten die Anwendung von Au-Katalysatoren (häufig auf TiO<sub>2</sub>- oder Kohlenstoffträgern) auf weitere Oxidationsreaktionen, wie die selektive Alkoholoxidation [97 Ros] [06 Gar] [10 Dav] [13 Hee] [15 Don], die Epoxidation von Propylen [98 Har] oder die direkte Herstellung von Wasserstoffperoxid aus H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> aus [03 Hut]. Insbesondere erwähnt Haruta in seinen

Veröffentlichungen häufig die Wichtigkeit eines direkten Kontaktes zwischen AuNP und Träger. Gemäß Haruta et al. ist dieser vor allem bei der von ihm verwendeten Methodik zur Katalysatorherstellung (Co-Fällung) gegeben, da hierbei die AuNP als Hemisphären auf dem Träger vorliegenden [93 Har] [97 Har] [03 Har] [11 Har]. In diesem Zusammenhang beobachten die Autoren eine direkte Abhängigkeit zwischen der katalytischen Aktivität der Au-TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren bei der CO-Oxidation und dem mittels TEM-Messungen ermittelten Kontaktwinkel zwischen AuNP und Träger. Mit steigender Kalzinierungstemperatur konnte diesbezüglich der Kontaktwinkel kontinuierlich reduziert werden, wobei trotz des beobachteten Partikelwachstums die Katalysatoraktivität zunahm. Haruta et al. schlussfolgern, dass eine große Kontaktfläche zwischen TiO<sub>2</sub> und AuNP die Katalysatoraktivität entscheidend steigert [98 Har].

Die Wichtigkeit des synergetischen Effekts zwischen AuNP und TiO<sub>2</sub>, welcher im Kontaktbereich beider Materialien auftritt, ist insbesondere im zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus von selektiven Oxidationsreaktionen zu suchen. Sarria et al. konnten für die Gasphasenoxidation von CO zeigen, dass die Aktivität der Au-TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren zunimmt, wenn diese unter Ausschluss von Wasser stattfindet [14 Sar]. Basierend auf DRIFTS-MS-Messungen sowie DFT-Kalkulationen führen die Autoren dies auf die Redispergierung der AuNP zurück. Diese tritt insbesondere durch die während der Reaktion entstehenden Sauerstofffehlstellen auf [14 Sar]. Bei Anwesenheit von Wasser werden diese Fehlstellen durch Wassermoleküle blockiert, womit die Redispergierung und die Steigerung in der Ausbeute an CO<sub>2</sub> ausbleibt. [14 Sar]. Dementsprechend ist in diesem Falle eine effiziente Trocknung von hoher Wichtigkeit. Einen vergleichbaren Mechanismus zur CO-Oxidation mit Entstehung von Sauerstofffehlstellen gemäß einem Mars-van-Krevelen-Mechanismus im Au-TiO<sub>2</sub>-Kontaktbereich, wurde ebenfalls von zahlreichen weiteren Autoren beschrieben [07 Aba] [11 Wid] [11 Har] [13 Mae] [14 Zen]. Andererseits schließen Henkelmann et al. aufgrund der Aktivierung von adsorbiertem Sauerstoff im Kontaktbereich von AuNP und TiO<sub>2</sub>, neben dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus, das Auftreten eines Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus nicht aus [15 Hen]. DFT-Simulationen zur Adsorption von AuNP an TiO<sub>2</sub>-Oberflächen weisen andererseits direkt darauf hin, dass Sauerstofffehlstellen als besonders aktive Zentren für die Adsorption von AuNP fungieren [04 Oka] [03 Hwa] [03 Lop] [02 Vit] [00 Goo] [13 Wan].

Neben der Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> am Au-TiO<sub>2</sub>-Katalysator, wurde von zahlreichen Autoren die Möglichkeit zur selektiven Oxidation von Alkoholen hin zu Aldehyd und Carbonsäure untersucht [10 Sob] [13 Hee] [13 Yan] [14 Cam] [15 Don]. Dennoch teilen sich hierbei die postulierten Reaktionsmechanismen in zwei wesentliche Lager auf. Einige Autoren beschreiben die Reaktion als reine Oberflächenreaktion am AuNP (modelliert in DFT-Rechnungen als Gasphasenreaktion) und lassen dabei die NP-Träger-Wechselwirkung unberücksichtigt [12 Qui] [10 Sab] [07 Aba] [13 Cha]. In einem Review von Friend et al. zur katalytischen Aktivität von nanoporösem Gold wird dabei die Wichtigkeit von Defektstrukturen am Gold, insbesondere zur Sauerstoffaktivierung, unterstrichen [13 Fri]. Andere Autoren verweisen bei der selektiven Alkoholorxidation auf einen, in Analogie zur CO-Oxidation, auftretenden Mars-van-Krevelen-Mechanismus. Muhler et al. und Camellone et al. beschreiben dabei einen Mechanismus, bei dem der reagierende Sauerstoff nicht direkt aus dem TiO<sub>2</sub>-Gitter, sondern von vorher adsorbierten und aktivierten Sauerstoff-Molekülen stammt [13 Muh-I] [14 Cam].

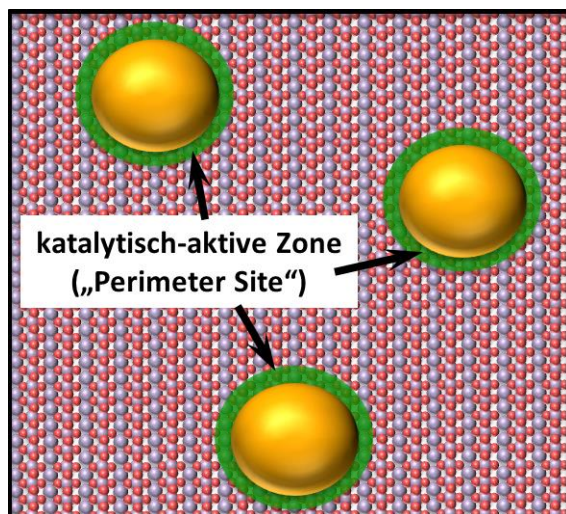


Abb. 8 Konzept der katalytisch aktiven Zone „Perimeter Site“ nach [13 Muh-I].

Die Sauerstoffaktivierung findet hiernach direkt im Kontaktbereich zwischen einem, an einer Sauerstofffehlstelle befindlichem AuNP und dem TiO<sub>2</sub> statt (siehe Abb. 8) [13 Muh-I]. In Anlehnung an die Skizze in Abb. 9, wird das adsorbierte Sauerstoffmolekül hierbei durch die Sauerstofffehlstelle bzw. ein vierfach koordiniertes  $Ti_{4c}^{3+}$ , sowie ein fünffach koordiniertes, benachbartes  $Ti_{5c}^{4+}$ , aktiviert. Basierend auf der Bindungslänge des adsorbierten O<sub>2</sub>, verhält sich dieser aktivierte Sauerstoff vergleichbar mit einer Peroxo-Spezies [13 Muh-I] [14 Cam].

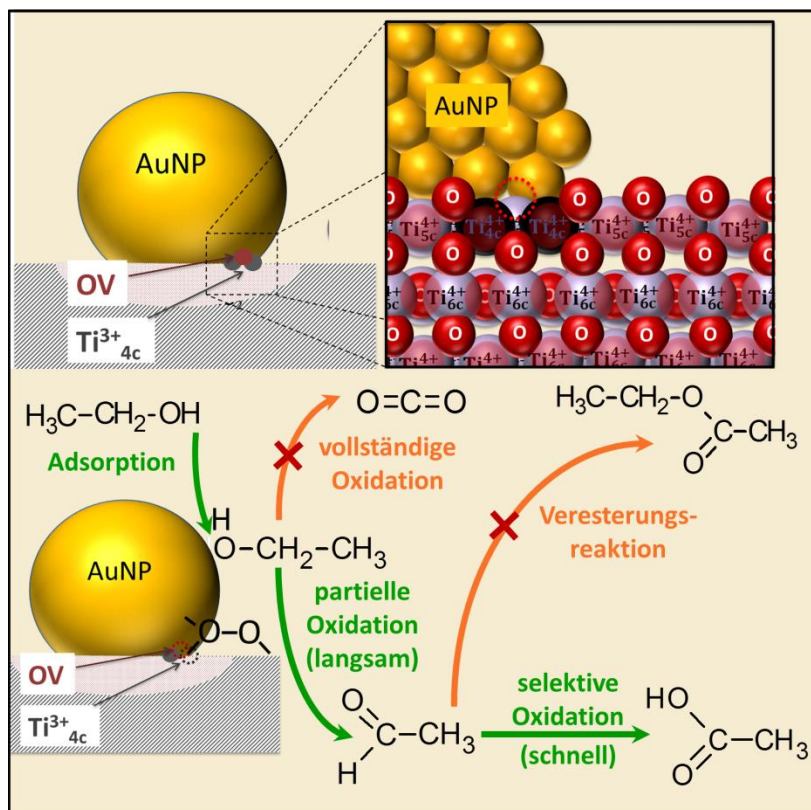


Abb. 9 Reaktionszyklus der selektiven Ethanoloxidation am Au-TiO<sub>2</sub>-Katalysator (Mechanismus adaptiert nach [13 Hee]).

Bezüglich der Adsorption des Ethanol folgen Yanez et al. anhand von DRIFTS-Messungen, dass die Adsorption der Ethanolmoleküle im Wesentlichen über Hydroxygruppen wie z.B. Wasserstoffbrückenbindung an der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche stattfindet [13 Yan]. Andererseits schlussfolgern Camellone et al. und Muhler et al. basierend auf DFT-Simulationen, dass sich die Adsorption und Aktivierung des Alkohols am AuNP nahe des peroxo-ähnlichen  $\text{O}_2$ -Moleküls vollzieht [13 Muh-I] [14 Cam]. Die peroxidischen Eigenschaften werden dem derart aktivierten Sauerstoff aufgrund der berechneten Bindungslängen zwischen den beiden Sauerstoffatomen zugeschrieben. Die Sauerstoffspezies trägt dabei wesentlich zur Aktivierung des Alkohols bei und gilt gemäß beider Autorenschaften als initialer Schritt des in Abb. 9 skizzierten Reaktionsmechanismus [13 Muh-I] [14 Cam]. Neben der Funktion als Adsorptionszentrum kann das AuNP zusätzlich, aufgrund einer partiellen negativen Aufladung (Wechselwirkung mit OV), intermediäre Wasserstoffatome stabilisieren, welche am Ende der Reaktion als  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle freigesetzt werden [13 Yan] [13 Muh-I] [14 Cam]. Die partielle negative Aufladung der am  $\text{TiO}_2$  geträgerten AuNP wurde dabei anhand von XPS-Studien postuliert, welche verglichen zu makroskopischem Gold um 0,7 eV kleinere Bindungsenergien der adsorbierten AuNP feststellen ließen [15 Don] [03 Rad] [11 Kru].

In Bezug auf die eigentliche Reaktion berichten sowohl Sobolev et al. in der Gasphase als auch Heeskens et al. in der Flüssigphasenreaktion über das Auftreten zweier Aktivitätsmaxima mit steigender Reaktionstemperatur [10 Sob] [13 Hee]. Während Sobolev et al. unter anderem das Auftreten zweier unterschiedlich aktiver Sauerstoffspezies anführen [10 Sob], deuten Ergebnisse von Heeskens et al. und Dong et al. darauf hin, dass es sich dabei um eine Überlagerung aus temperaturanstiegsbedingter Aktivitätssteigerung und Desaktivierung durch Vergiftungserscheinungen mit nicht desorbiertem Produktmolekülen handelt [15 Don] [13 Hee]. TPD-Experimente zeigen diesbezüglich, dass die Temperatur, bei welcher eine verstärkte Desorption von Essigsäure auftritt, mit einem Anstieg der Aktivität korreliert [15 Don] [13 Hee]. Da die Bildung von AcOH aus Aldehyd auf der AuNP-Oberfläche selbst (gemäß DFT-Simulationen) durch Diffusionsbarrieren zwischen Sauerstoff und Aldehyd unwahrscheinlich ist, findet die Vergiftung durch Essigsäure, potentiell vor allem im Umgebungsbereich des AuNP statt [12 Qui]. Neben diesem Vergiftungseffekt wurde jedoch gemäß der Skizze in Abb. 9, für den Mechanismus selbst die partielle Oxidation zum Aldehyd als geschwindigkeitsbestimmender Schritt identifiziert. Hintergrund dieser Schlussfolgerung von Heeskens et al. sind die sehr geringen Mengen an Aldehyd, welche während der Reaktion gefunden werden. Als möglichen Grund für diese Limitierung kann die Abhängigkeit des Reaktionszyklus von der Anwesenheit des adsorbierten und aktivierten Sauerstoffmoleküls sowie Ethanolmoleküls angeführt werden [13 Hee].

Zusammenfassend zeigen diese Arbeiten die Komplexität von heterogenen katalytischen Prozessen. Der synergetische Effekt eines direkten Kontaktes zwischen Träger und aktivem Nanopartikel kann dabei ein wesentlicher Faktor für dessen Aktivität sein. Dennoch beschränkten sich die hier betrachteten Systeme vorrangig auf Katalysatoren mit Oberflächen im Bereich von  $<100 \text{ m}^2/\text{g}$ . Um die Erzeugung von Katalysatoren mit noch größeren Oberflächen zu ermöglichen, kann der Einsatz überkritischer Fluide einen wesentlichen Vorteil bieten. Diese Gliedern sich dabei in eine „Green Chemistry“-Mentalität ein, welche heutzutage für die Schaffung innovativer Prozesse ebenfalls von wesentlicher Bedeutung ist. Auf dieses Thema soll im Folgenden näher eingegangen werden.



---

### 3. Transporteigenschaften überkritischer Fluide

Überkritische (sc.) Fluide bieten für Industrie und Forschung ein ideales Medium, um Lösungsmittel-, Stoff- und Wärmetransportprozesse sowie Quellungseigenschaften durch die freie Variation von Temperatur und Druck zu steuern. Die Entstehung eines überkritischen Fluides resultiert im Wesentlichen aus der Verringerung der Verdampfungsenthalpie mit steigendem Druck bzw. Temperatur, wobei diese am kritischen Punkt (krit. Druck und Temperatur) den Wert Null annimmt. Die Verdampfungsenthalpie beschreibt dabei jene Volumenarbeit, welche (im isobaren Fall) beim Phasenübergang von flüssiger hin zur gasförmigen Phase geleistet werden muss. Beim flüssig/gasförmigen Phasenübergang erhöht sich der Molekülabstand damit sprunghaft. Da am kritischen Punkt die notwendige Verdampfungsenthalpie verschwindet bzw. keine Volumenarbeit geleistet wird, entspricht der mittlere Abstand der Moleküle in der Gasphase, trotz des Phasenübergangs genau dem Abstand der Moleküle in der Flüssigphase. Die überkritischen Fluide weisen damit eine zur Flüssigphase vergleichbare Dichte und Viskosität auf, während die diffusiven Eigenschaften denen eines Gases ähneln. Hierbei erfolgt die Änderung der physikochemischen Eigenschaften mit steigendem Druck und Temperatur kontinuierlich. Der in der heutigen Zeit wohl weitreichendste Vorteil überkritischer Fluide besteht in der rückstandslosen, recyclebaren und damit emissionsfreien Abtrennung des häufig als Lösungsmittel eingesetzten Fluids im Rahmen einer „*Green Chemistry*“-Mentalität. Die industriellen Einsatzgebiete erstrecken sich dabei unter anderem auf Extraktions- [08 Ram] [12 Sov], Imprägnierungs- [02 Cle] oder Polymermodifikationen [14 Kne], während in akademischen Forschungsarbeiten vorrangig die Kontrolle von Reaktionskinetiken [01 Här] [00 Abr] [10 Ser], Wärmetransportvorgängen [07 Mey], sowie die Herstellung poröser Katalysatoren [15 Erk] [04 How] oder nanopartikelfunktionalisierte Polymere [04 Bay], behandelt werden

Mit Blick auf die in späteren Kapiteln experimentell untersuchten Transport- und Abscheidungseigenschaften von Nanopartikeln an porösen Strukturen, sollen im folgenden Abschnitt die physikochemischen Grundlagen von diffusiven Transportvorgängen und Einflussgrößen in überkritischen Fluiden kurz zusammengefasst werden. Im Anschluss daran wird zur Einordnung der Arbeit ein Einblick in bereits bestehende Ergebnisse zur Herstellung von Nanopartikeln in überkritischen Medien sowie bereits bekannten Herstellungsmethoden von nanopartikelbeladenen, porösen Katalysatormedien gegeben.

---

### 3.1. Physikochemische Grundlagen von Transportvorgängen in überkritischen Fluiden

Die hervorragenden Transporteigenschaften überkritischer Fluide sind in den hohen Molekülgeschwindigkeiten (Gaseigenschaft) bzw. Diffusionskoeffizienten gelöster Stoffe bei einer Dichte in der Größenordnung von Flüssigkeiten (Flüssigkeitseigenschaft) begründet. Für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten von Nanopartikeln in einer Gasphase spielt dabei die Knudsen-Zahl eine wesentliche Rolle. Die allgemeine Definition der Knudsenzahl ist dabei über  $Kn = \frac{\Lambda}{X}$  gegeben, wobei  $\Lambda$  die mittlere freie Weglänge von Gasmolekülen oder Nanopartikeln bzw.  $X$  eine charakteristische Längenskala des betrachteten Systems darstellen [16 Mog]. Folglich existieren in der Literatur unterschiedliche Definitionen der Knudsenzahlen. In der Filtertechnik wird die Knudsenzahl dabei als Verhältnis aus mittlerer freier Weglänge der Gasmoleküle und dem Durchmesser der Filterfaser berechnet [80 Pay] [01 Kir] [08 Pre]. Bei Diffusionsvorgängen, welche durch die Porengeometrie bzw. durch die Zahl der Stöße von Nanopartikeln mit der Porenwandung limitiert sind, wird wiederum typischerweise das Verhältnis der mittleren freien Weglänge des Nanopartikels und dem Porendurchmesser als Knudsenzahl definiert [09 Ken]. Wird die Nanopartikelabscheidung allerdings wesentlich durch die Wechselwirkung von Nanopartikeln und Fluidmolekülen beeinflusst, ist in der Literatur eine Definition der Knudsen-Zahl als Verhältnis aus der mittleren freien Weglänge der Fluidmoleküle  $\Lambda_g$  und dem Radius der Nanopartikel ( $r_{NP} = \frac{d_{NP}}{2}$ ) üblich (siehe Gleichung 7) [07 Mäd] [09 Bak] [14 Giv]. Da in dieser Arbeit ein Modellsystem gewählt wurde, bei welchem die Deposition elektrostatisch inhibiert abläuft<sup>35</sup>, war in Bezug auf die Porendiffusion nur eine geringe Wechselwirkung zwischen Nanopartikel und Porenwandung zu erwarten. Folglich erfolgt die Nanopartikeldeposition erst nach einer hohen Zahl an Stößen mit der Porenwandung, womit die Penetration der Pore wesentlich durch die fluiddynamischen Diffusionseigenschaften geprägt ist. Dementsprechend wurde in dieser Arbeit die Knudsenzahl gemäß der folgenden Gleichung berechnet [07 Mäd] [09 Bak] [14 Giv].

$$Kn = \frac{2 \cdot \Lambda_g}{d_{NP}} \quad \text{Gl.} \quad 7$$

Anhand der auf ein Kontinuum bezogenen Knudsen-Zahl werden in Analogie zur Reynolds-Zahl unterschiedliche Strömungsregime zwischen Partikel und Fluidmolekülen unterschieden. Die Nanopartikelbewegung wird dabei allgemein als Impulsgleichung durch eine vereinfachte Navier-Stokes-Gleichung beschrieben. Weitere Anwendung findet die Knudsen-Zahl bei der Beschreibung von Transportvorgängen innerhalb poröser Strukturen, wobei in diesem Fall die mittlere freie Weglänge (MFWL) der Fluidmoleküle durch den Porendurchmesser zu ersetzen ist.

---

<sup>35</sup> Als Modellsystem wurde die Deposition von AuNP in porösen SiO<sub>2</sub>-Mikropartikeln gewählt. Anhand des Trägerungsmodell von Marzun et al. [14 Mar] war im Zuge der vergleichbaren Isoelektrischen Punkte (IEP) beider Materialien ( $IEP_{AuNP} \approx 2$  – siehe Abb. 34A, Seite 84 bzw. von  $IEP_{SiO_2} \approx 4$  – vergleiche Abb. 52 B, Seite 121) nur eine geringe Wechselwirkung bzw. schlechte Trägerungseigenschaften zu erwarten.



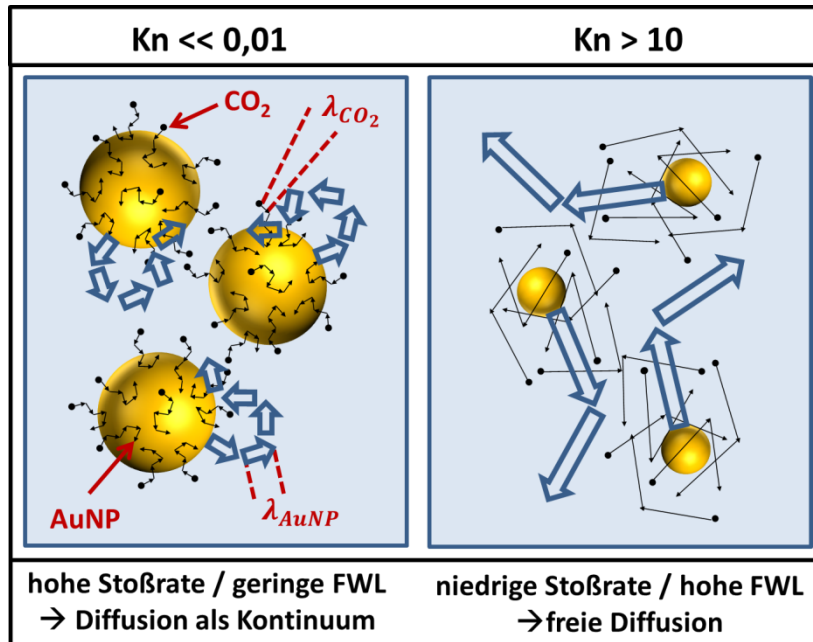


Abb. 10 Beeinflussung der NP-Diffusion durch Stöße mit den  $\text{CO}_2$ -Molekülen im Kontinuumsregime bei kleinen Knudsen-Zahlen bzw. im Bereich freier Diffusion bei hohen Knudsenzahlen [07 Mäd] [09 Bak] [14 Giv].

In Bezug auf die in Gleichung 7 beschriebene Knudsenzahl sind im Falle großer Nanopartikel bzw. kurzer mittlerer freier Weglänge der Fluidmoleküle (Knudsen-Zahlen  $Kn \ll 0,01$ ) alle Annahmen erfüllt, um die Bewegung der Nanopartikel, wie in Abb. 10 skizziert, aufgrund der hohen Stoßfrequenz bzw. intensiven Interaktionen zwischen NP und Gas als ein Kontinuum zu beschreiben. Der Begriff Kontinuum umfasst hierbei, dass die Geschwindigkeit und die Temperatur der Fluidmoleküle an der Nanopartikeloberfläche denen des Nanopartikels selbst entsprechen [02 Bir] [08 Pre] [16 Mog]. Im Falle steigender Knudsen-Zahlen im Bereich von  $0,01 < Kn < 0,1$  kommt es im Zuge der zunehmenden mittleren freien Weglänge bzw. kleiner werdenden NP-Größe zu einer immer weiter abnehmenden Stoßwahrscheinlichkeit zwischen Fluidmolekül und Nanopartikel. Aufgrund der sinkenden Interaktion zwischen Fluid und NP entstehen Diskontinuitäten im Geschwindigkeits- bzw. Temperaturprofil, womit die Kontinuumsbedingungen ( $T_{l,Kontinuum} = T_{NP,Oberfläche} \mid v_{l,Kontinuum} = v_{NP,Oberfläche}$ ) nicht mehr erfüllt sind. Dabei resultiert durch die geringere Reibung bzw. Stoßfrequenz zwischen Fluidmolekül und Nanopartikeln eine relative Geschwindigkeit zwischen diffundierendem Partikel  $v_{NP,Oberfläche}$  und Fluidkontinuum  $v_{l,Kontinuum}$  von größer Null. Konventionell wird dieses neue Regime deshalb als „Particle Slip“ oder „Slip-Regime“ bezeichnet [02 Bir]. Um die einfache Berechenbarkeit der Diffusionsprozesse gemäß dem Kontinuumsmodell beizubehalten, wird in diesem Bereich der „particle slip“ mithilfe des Cunningham-Korrektur Terms  $C_C$  („Slip-Faktor“) gemäß Gleichung 8 korrigiert:

$$D_{NP} = \frac{\kappa \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta_F \cdot r_{NP}} \cdot C_C = \frac{\kappa \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta_F \cdot r_{NP}} \cdot \left( 1 + Kn \cdot A_1 + Kn \cdot A_2 \cdot e^{\frac{-2 \cdot A_3}{Kn}} \right) \quad \text{Gl. 8}$$

Hierbei können die Konstanten mit  $A_1 = 1,257 \mid A_2 = 0,40 \mid A_3 = 0,55$  angenommen werden [07 Mäd] [45 Dav]. Diese Definition ist hierbei jedoch streng genommen nur für die Diffusion von Nanopartikeln in Gasen zulässig [07 Mäd]. Modelle zur Beschreibung der Nanopartikeldiffusion in überkritischen Medien konnten bisher in der Literatur nicht gefunden werden. Da gemäß Medina et al. jedoch gelöste Moleküle in überkritischem  $\text{CO}_2$  (bzw. generell in überkritischen Medien) vergleichbare Diffusionskoeffizienten wie

in Gasen aufweisen<sup>36</sup> wurde im Folgenden angenommen, dass dieses Modell (gültig für Nanopartikel) auf überkritische Medien übertragbar ist [12 Med].

Im Falle des Kontinuumsregimes bei  $Kn \ll 0,01$  geht Gleichung 8 aufgrund von  $C_c \rightarrow 1$  in die Stokes-Einstein-Gleichung über. Im Falle großer Knudsen-Zahlen im Bereich von  $0,1 < Kn < 10$  nehmen die Interaktionen zwischen Nanopartikel und Gasmolekül hingegen so stark ab, dass sich die Nanopartikel ähnlich zu den freien Molekülen verhalten, wobei dieser Bereich als Übergangsbereich (hin zum „Free-Molecular-Regime“) gilt [08 Pre] [16 Mog]. Übersteigen die Knudsen-Zahlen einen Wert von  $Kn > 10$  befindet sich das System im „Free-Molecular-Regime“. Entsprechend Abb. 10, ist die Stoßrate zwischen  $CO_2$  Molekülen und Nanopartikel in diesem Regime so gering, dass die NP selbst, ein zu freien Molekülen vergleichbares Diffusionsverhalten aufweisen.

Im „Free-Molecular-Regime“ folgt damit für die Diffusionskonstante  $D_{NP,free-mol.} \sim \frac{1}{r_{NP}^2}$  während im „Continuum-Regime“  $D_{NP,konti.} \sim \frac{1}{r_{NP}}$  gilt. Eine Verkleinerung des Nanopartikelradius auf  $r_{NP} = \frac{r_0}{10}$  führt im „Free-Molecular-Regime“ somit zu 100-fach größeren Diffusionskoeffizienten, während diese im „Continuum-Regime“ entsprechend nur um den Faktor 10 ansteigen [07 Mäd].

Um eine Abschätzung zum vorliegenden Regime durchzuführen und die Knudsen-Zahl (inklusive des „Slip-Faktors“ – vergleiche Gleichung 8) nach Gleichung 7 berechnen zu können, muss vorab die mittlere freien Weglänge der Fluidmoleküle berechnet werden. In Anlehnung an Abb. 11 wird hierbei angenommen, dass alle Moleküle als Kugeln mit einem effektiven Durchmesser  $\sigma_M$  beschreibbar sind. Dieser effektive Durchmesser ist dabei ungleich dem Moleküldurchmesser, sondern entspricht dem VDW-Stoßquerschnitt, welcher sich aus dem Eigenvolumen (Parameter der VDW-Gleichung) der Teilchen ergibt. Gemäß der molekularen Bewegungsgeschwindigkeit  $u_M$ , durchlaufen diese, innerhalb einer definierten Zeit, ein Zylindervolumen, wie es in Abb. 11 skizziert ist.  $u_M$  beschreibt entsprechend die mittlere Geschwindigkeit, welche gemäß  $u_M = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}}$  aus der Boltzmann-Verteilung bei gegebener Temperatur und molarer Masse  $M$  folgt [04 Loe]. Während der Molekülbewegung treten intermolekulare Stöße auf, welche in Anlehnung an Abb. 85 (siehe Anhang Seite 195) unter verschiedenen Winkeln erfolgen können. Integriert man jeden Stoß über den gesamten Raumwinkel unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Boltzmann-Verteilung, kann eine mittlere Relativgeschwindigkeit mit  $u_{M,rel} = \sqrt{2} \cdot u_M$  hergeleitet werden. Die detaillierte mathematische Beschreibung dieses Problems ist in [04 Loe] gegeben. Basierend auf der mittleren Relativbewegung zweier Moleküle mit  $\sqrt{2} \cdot u_M$  und dem Stoßquerschnitt  $\sigma_M$ , durchläuft das Molekül in der Zeit  $dt$ , das zylindrische Volumen  $(\pi \cdot \sigma_M^2) \cdot (\sqrt{2} \cdot u_M \cdot dt)$  (siehe Abb. 11). Unter dem Ausschluss von elektrostatischen Wechselwirkungen, bzw. der Annahme einer statistischen Gleichverteilung aller Moleküle im Gesamtvolumen  $V$ , befinden sich im durchlaufenen Teilvolumen  $(\pi \cdot \sigma_M^2) \cdot (\sqrt{2} \cdot u_M \cdot dt)$  bei gegebenem molarem Volumen  $N_M$  (in  $\frac{\text{Teilchen}}{m^3}$ ), entsprechend genau  $N_M \cdot (\pi \cdot \sigma_M^2) \cdot (\sqrt{2} \cdot u_M \cdot dt)$  Moleküle. Die Stoßrate  $\dot{N}_S$  je Sekunde ergibt sich damit zu  $\dot{N}_S = N_M \cdot (\pi \cdot \sigma_M^2) \cdot \sqrt{2} \cdot u_M$ .

<sup>36</sup> Während im überkritischen Fluid im Vergleich zur Flüssigkeit weit höhere Löslichkeiten der Moleküle vorliegen

Wird als mittlere freie Weglänge  $\Lambda$  die Strecke definiert, nach dem der erste Zusammenstoß stattfindet, kann durch das Verhältnis aus absoluter Molekülgeschwindigkeit  $u_M$  und der Stoßrate  $\dot{N}_S$  die mittlere freie Weglänge berechnet werden [04 Loe]:

$$\Lambda = \frac{u_M}{\dot{N}_S} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot N_M \cdot \pi \cdot \sigma_M^2} \quad \text{Gl. 9}$$

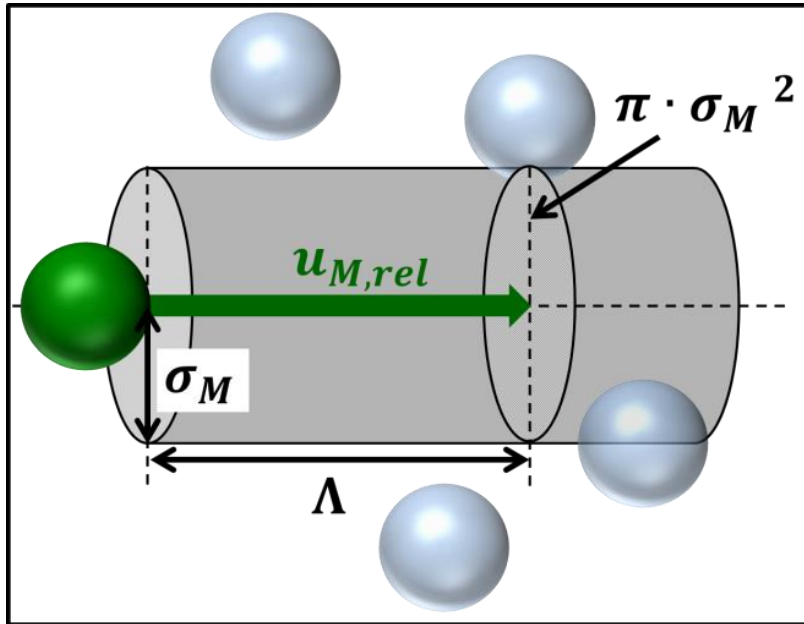


Abb. 11 Prinzip zur Berechnung der mittleren freien Weglänge von Molekülen [04 Loe]

Setzt sich das Gas aus einer Mischung zweier Molekülsorten zusammen, müssen die Stöße der zweiten Molekülsorte zur ursprünglichen Stoßrate hinzuaddiert werden, womit man die Mischung mit  $\dot{N}_{S,mix} = \dot{N}_S + N_M \cdot (\pi \cdot \sigma_M^2) \cdot \sqrt{u_{M,1}^2 + u_{M,2}^2}$  beschreiben kann [04 Loe]. Der Faktor  $\sqrt{u_{M,1}^2 + u_{M,2}^2}$  entspricht dabei dem über alle Bewegungen ermittelten Betrag der mittleren Relativgeschwindigkeit beider Molekülsorten zueinander. Dementsprechend ergibt sich gemäß [04 Loe] für eine Mischung zweier Moleküle 1 und 2 eine mittlere freie Weglänge für das Molekül 1 von

$$\Lambda_{1,mix} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot N_{M,1} \cdot \pi \cdot \sigma_{M,1}^2 + N_{M,2} \cdot (\pi \cdot \sigma_{M,2}^2) \cdot \frac{\sqrt{u_{M,1}^2 + u_{M,2}^2}}{u_{M,1}}} \quad \text{Gl. 10}$$

Mit Hilfe von Gleichung 7 und 10 den Stoßquerschnitten der Moleküle können somit die vorliegenden mittleren freien Weglängen und Knudsenzahlen bei bekannter Nanopartikelgröße berechnet werden. Eine weiterführende Berechnung basierend auf den vorliegenden Volumina, Druck- und Temperaturbedingungen ist im Anhang ab Seite 171 gezeigt.

### **3.2. Konventionelle Methoden zur Funktionalisierung von hochporösen Trägermaterialien in überkritischen Fluiden**

Die Möglichkeit zur chemischen Einbringung von Nanopartikeln in porösen Medien, unter Einsatz überkritischer Fluide wurde gemäß Erkey et al [06 Erk] erstmals 1995 von Watkins et al. berichtet [95 Wat]. Srinivasan et al. konnten in diesem Zusammenhang für die Imprägnierung von Meerrettichperoxidase auf mesoporösem Kohlenstoff zeigen, dass die Imprägnierung unter überkritischer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre, im Vergleich zur Imprägnierung aus der Wasserphase, mit deutlich höherer Effizienz und homogeneren Verteilung des Enzyms innerhalb der porösen Struktur stattfindet [16 Sri]. Ein vergleichbarer Vorteil wird von Sun et al. bei der rückstandslosen, lösungsmittelfreien Imprägnierung von hydrophoben „Graphen-Nano-Sheets“ mit 2 nm großen Platin-Nanopartikeln bei Beladungen bis zu 80 wt %, unter Einsatz von sc. CO<sub>2</sub> angeführt [14 Sun] [15 Kim]. Das wesentliche Grundkonzept der Herstellung von porösen mit Nanopartikeln funktionalisierten Strukturen unter Einsatz überkritischer Fluide (typischerweise CO<sub>2</sub>), gleicht dabei zum überwiegenden Teil den veröffentlichten Arbeiten zum nasschemischen Imprägnierungsverfahren. In einem aktuellen Review von Erkey et al. sind die einzelnen Schritte des Herstellungsverfahrens mit umfangreichen Details zusammengefasst [15 Erk].

Der erste Verfahrensschritt umfasst das Lösen des Präkursors im sc.CO<sub>2</sub>, wobei für diesen Schritt häufig fluorierte oder carbonlyhaltige Präkursoren eingesetzt werden [06 Erk]. Die Adsorption des Präkursors am Träger erfolgt dann gemäß einer Adsorptionsisotherme, welche sowohl von der Präkursor-Träger-Wechselwirkung als auch von der Temperatur, dem Druck sowie der Anwesenheit von Kosolventien abhängt. Nach erfolgter Adsorption wird der Präkursor entweder *in situ* (unter Anwesenheit von sc.CO<sub>2</sub>) oder *ex situ* (nach Druckentspannung) unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre, Injektion von Alkoholen oder thermischer Behandlung reduziert, um die Nukleation sowie das Wachstum der Nanopartikel erreichen [15 Erk]. Die Partikelgröße kann hierbei durch die Menge an zugegebenem Reduktionsmittel (z.B. H<sub>2</sub>) oder im Falle der thermalen Zersetzung, durch die Menge an noch im sc.CO<sub>2</sub> dispergierten Präkursor gesteuert werden [15 Erk] [06 Erk]. Daran wird wiederum deutlich, dass, wie im Falle der traditionellen nasschemischen Verfahren, sowohl Nanopartikelgröße als auch –beladung, komplexe Funktionen von den gewählten Verfahrensparametern darstellen. Dennoch konnte mit diesem Verfahren im Vergleich der verschiedenen Reduktionsmöglichkeiten von Cabanas et al. gezeigt werden, dass die Erzeugung und Deposition von sub 5 nm Ruthenium-Nanopartikeln (RuNP), selbst in hochporösen Trägermedien wie SBA15 (SiO<sub>2</sub>), welches eine spezifische Oberfläche von mehr als 1000 m<sup>2</sup>/g aufweist, stattfindet. Entsprechend können damit Katalysatoren mit hoher aktiver Oberfläche hergestellt werden [15 Can]. Im Unterschied dazu führten Santagata et al. die Präparation von AgNP beladenem SBA15, sowohl nasschemisch als auch mittels Laserablation in wässriger SBA15 Suspension durch [14 San]. Die Autoren zeigen dabei ebenfalls die erfolgreiche Einbettung der Nanopartikel in die porösen Medien. Beim direkten Vergleich beider Arbeiten (insbesondere der TEM-Bilder) wird jedoch sowohl deutlich, dass beim nasschemischen Verfahren als auch der Laserablationsmethodik aus wässriger Phase nur ein geringer Anteil der abgeschiedenen Nanopartikel tatsächlich innerhalb der Poren adsorbiert vorliegt [14 San] [15 Can]. Dies könnte auf die im wässrigen Medium, verglichen mit überkritischen Medien, signifikant kleineren Diffusionskoeffizienten (bzw. Knudsenzahlen) zurückzuführen sein.

Ein ähnliches Konzept wurde von Wai et al. umgesetzt und zeigt die Selbstorganisation und Bildung von 2D-Strukturen sedimentierender chemisch hergestellter PbS- bzw. Ag<sub>2</sub>S-Nanopartikel unter Einwirkung von sc.CO<sub>2</sub> als AntiSolvens [10 Wan]. Die durch überkritische Fluide unterstützte Deposition lasergenerierter Nanopartikel an porösen Strukturen ist bisher jedoch in der Literatur noch nicht

behandelt worden. Saitow et al. konnten bereits die erfolgreiche Herstellung von AuNP mit Nanosekunden-Laserablation (Laserwellenlänge = 532 nm) in sc. CO<sub>2</sub> sowie sc. CHF<sub>3</sub> demonstrieren [12 Sai]. Die Autoren berichten dabei über die Bildung von kettenartigen Nanopartikelstrukturen bestehend aus 30-40 nm großen AuNP, deren Anzahl mit steigender Fluidichte linear abnimmt. Andererseits wird mit steigender Fluidichte die zunehmende Entstehung von 500 nm großen Goldspähren beobachtet, wobei die Zahl dieser bei einer reduzierten Dichte<sup>37</sup> der sc. CO<sub>2</sub> Phase von 0,7 (@80 bar und 310K) ein Plateau annimmt. Die Autoren konnten dabei die 500 nm großen AuNP-Sphären als Präkursorenpartikel identifizieren, welche aufgrund des Einsatzes von 532 nm Pulsen insbesondere bei geringer Fluidichte effizient zu kettenartigen Strukturen fragmentiert wurden. Es konnte gezeigt werden, dass dieser Fragmentierungsprozess bei steigender Fluidichte aufgrund des zunehmenden Wärmeübergangs inhibiert wird, womit die sinkende Anzahl an AuNP-Ketten bei steigender Fluidichte erklärt wird [08 Sai]. Andererseits erreicht die Dichte an gebildeten 500 nm Sphären bei einer reduzierten Dichte oberhalb von 0,7 ein Plateau wobei dies mit einem Übergang der Fluideigenschaften in einen flüssigkeitsähnlichen Zustand erklärt wird [08 Sai].

Machmuddah et al. untersuchten die Ablationseffizienz von Gold in sc. CO<sub>2</sub> unter Anwendung von Nanosekunden-Laserpulsen mit einer Wellenlänge von 532 nm [11 Mac]. Die Autoren berichten dabei die Entstehung einer maximalen Kratertiefe bei einem Druck von 100 bar und korrelieren dies mit einem Maximum in der Wärmekapazität des Fluides [11 Mac]. Auf die Tatsache, dass dieses Maximum jedoch bereits bei ca. 88 bar auftritt wird von den Autoren nicht näher eingegangen. Koizumi et al. behandelten wiederum die Ablation eines Zinn-Targets in sc. CO<sub>2</sub> und beobachteten ein lokales Minimum in der Ablationsrate bzw. ein Maximum in der Partikelgröße bei 88 bar CO<sub>2</sub>-Druck [12 Sai]. Die Autoren korrelieren diese Beobachtung anhand von Schattenbild-Videographie mit der unter diesen Bedingungen beobachteten maximalen Lebensdauer einer „*Bubble like Structure*“ (ähnlich der Kavitationsblase im wässrigen Medium) und der damit verstärkten Redeposition und Agglomeration von Nanopartikeln [12 Sai]. Arbeiten zum detaillierten Entstehungsmechanismus der Nanopartikel bei PLAL unter überkritischen Bedingungen stehen jedoch noch aus.

Zusammenfassend zeigen diese Vorarbeiten, dass die Laserablation in sc. Fluiden möglich ist. Dennoch zeigen die Ergebnisse von Saitow et al. ebenfalls, dass bisher keine kolloidal stabilen Primärpartikel <20 nm erhalten werden konnten. Vielmehr werden häufig Mikrostrukturen zusammengesetzt aus 30-40 nm großen NP generiert. Darauf aufbauend könnten zukünftige Arbeiten unter Einsatz geringer Mengen an Kosolventien wie Isopropanol oder Aceton dazu beitragen, dass durch die Variation z.B. der von Meunier et al. vorgeschlagene Solvenspolarität (mit molaren Anteile an Co-Solvens unter 10 %) kolloidal-stabile und größen-kontrollierbare Nanopartikel in sc. Medien hergestellt werden können [12 Boy]. Über die Möglichkeiten zur Abscheidung derartiger stabiler kolloidaler Systeme, welche bereits vorab in reinem, später als Co-Solvens funktionierendem Fluid, mittels Laserablation hergestellt wurden, wird im Abschnitt 7.3 näher berichtet.

---

<sup>37</sup> Fluidichte bezogen auf die Dichte am kritischen Punkt

---

## 4. Zielsetzung der Arbeit

Das Hauptziel dieser Arbeit besteht darin, die bestehende Methodik zur laserbasierten Herstellung nicht poröser heterogener Katalysatoren entlang der gesamten Prozesskette weiter zu entwickeln und auf die Präparation nanofunktionalisierter poröser Oxidstrukturen (poröse  $\text{SiO}_2$ -Mikropartikel als Modellmaterial) auszuweiten. Hierbei sollen zusätzlich laserbasierte Nanopartikelproduktivitäten im Gramm-Maßstab angestrebt werden, um eine Relevanz der lasergestützten Katalysatorherstellung zur Katalyse zu gewährleisten. Entsprechend dieser Motivation, ist die vorliegende Arbeit auf zwei Teilgebiete aufgeteilt worden.

Der erste Abschnitt der Arbeit verfolgt das Ziel die laserbasierte Herstellung nicht poröser Katalysatoren entlang der gesamten Synthesekette weiterzuentwickeln und dessen potentielle Relevanz für die heterogene Katalyse zu bewerten. Hierbei soll zu Beginn die Laserablation und Laserfragmentierung von ligandenfreien Goldnanopartikeln in Bezug auf die Produktivität bzw. den Durchsatz optimiert werden. Weiterführend ist ein für ligandenfreie Nanopartikel bereits beobachteter aber bisher noch wenig verstandener Adsorptionsmechanismus im repulsiven, diffusionskontrollierten Trägerungsregime genauer zu untersuchen, um die Mechanismen während der Nanopartikelabscheidung zu spezifizieren. Hierbei ist geplant, mögliche Ursachen für die Trägerung im elektrostatisch repulsiven Bereich zu finden oder auszuschließen. Mit den dabei hergestellten Au/TiO<sub>2</sub>-Strukturen soll anschließend die katalytische Aktivität von Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren bei zunehmender AuNP-Beladung, unabhängig von Nachbehandlungs- und Partikelgrößeneffekten, näher untersucht werden. In diesem abschließenden Abschnitt sind die laserbasierten Katalysatoren ebenfalls mit einer kommerziellen Referenz zu vergleichen, um somit abschließend das Potential der lasergestützten Katalysatorsynthese für die heterogene Katalyse zu bewerten.

Der zweite Teil der Arbeit verfolgt das Ziel, im Rahmen eines „*Proof of Concept*“ zu belegen, ob die Überführung lasergenerierter Goldnanopartikel in sc. CO<sub>2</sub> sowie deren anschließende Trägerung in porösen Materialien (wie SiO<sub>2</sub>) unter überkritischen Bedingungen umsetzbar ist. Entsprechend sind Verfahrensparameter (wie CO<sub>2</sub>-Druck, -Temperatur) sowie geeignete Trägerfluide zu erarbeiten, mit welchen der Transfer der Nanopartikel in die überkritische CO<sub>2</sub>-Phase möglich ist, ohne eine Agglomeration hervorzurufen. Falls die Überführung nicht gelingt, sind entsprechende Ursachen dafür zu identifizieren. Im Rahmen der überkritischen Trägerung hat die Arbeit zum Ziel, die wesentlichen Einflussgrößen zu identifizieren, welche eine Porendiffusion bzw. die Trägerungseffizienz und -Kinetik beeinflussen, um damit einen Ausblick zur zukünftigen Prozessoptimierung der überkritischen Trägerung zu geben.

## 5. Experimentelle Methodik

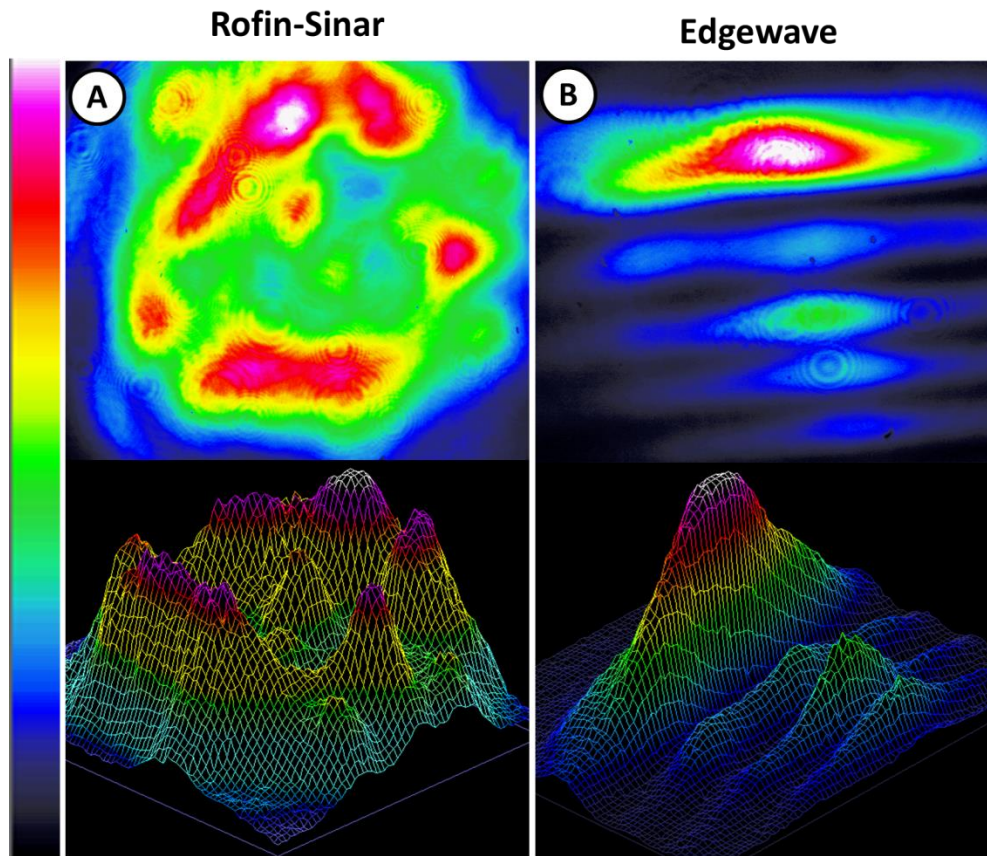
### 5.1. Laserablation und Laserfragmentierung

Die Laserablation der Goldtargets sowie die Fragmentierung der AuNP erfolgte unter Verwendung von zwei unterschiedlichen Nd:YAG-Festkörperlasersystemen. In der folgenden Tabelle ist ein Überblick über deren wesentlichen Spezifikationen und Anwendungsbereiche sowie die verwendeten Messgeräte gegeben:

**Tab. 1 Zusammenstellung der verwendeten Laser und Strahlungsmessgeräte**

Lasertyp	Hersteller	Model	Spezifikation	Verwendung
Nd:YAG - Stablaser	Rofin-Sinar	RS-Marker D100	$\lambda=1064$ nm; $t_p=10$ ns P=40 W @ 5kHz,	Nanopartikel-herstellung (Kapitel 5)
Nd:YAG - Slablaser	Edgewave	IS400-1-L Typ: INNOSLAB	$\lambda=1064$ nm; $t_p=7$ ns P=75 W @ 2kHz,	Nanopartikel-herstellung (Kapitel 6)
Nd:YAG - Slablaser	Edgewave	IS400-1-L Typ: INNOSLAB	$\lambda=532$ nm; $t_p=7$ ns P=38 W @ 2kHz,	Nanopartikel-fragmentierung (Kapitel 5 und 6)
Powermeter	Gentec Inc.	EO, UP25N-250F-H12-D0	Auflösung 0,1 W; geeignet bis 250 W	Messung der Laserleistung
Profilometer	Coherent	LaserCam-HR	-	Vermessung des Laserstrahlprofils

Der wesentliche Unterschied der beiden Lasersysteme bestand in der maximal verwendbaren Pulsenergie sowie der lateralen Intensitätsverteilung. Diese sind in Abb. 12 im Falle eines 8 mJ bzw. eines 40 mJ Laserpulses bei 1064 nm gezeigt. Der Edgewave-Laser war überdies mit einer Frequenzverdopplereinheit ausgestattet und erlaubte damit ebenfalls die Emission der zweiten harmonischen Wellenlänge (532 nm). Wie in Abb. 12 zu erkennen verfügen beide Laser über kein homogenes gaußförmiges Strahlprofil. Während der Laserpuls des Rofin-Sinar Lasers durch eine Vielzahl an höheren Moden gekennzeichnet ist, weist der Laserpuls des Edgewave-Lasers ein weitestgehend gleichmäßiges Strahlprofil auf, wobei jedoch auch hierbei (vermutlich durch einen nicht ideal justierten Resonator) zusätzliche verschobene schwächere Moden auftreten. Da im wesentlichen gemittelte Pulsenergien betrachtet werden, kann eine Beeinflussung der im Verlauf der Messdaten aufgezeichneten Messdaten durch das Strahlprofil insbesondere beim Rofin-Sinar-Laser nicht ausgeschlossen werden.



**Abb. 12:** Lokale Intensitätsverteilung eines Laserpulses im unfokussierten Rohstrahl. Dunkle Bereiche symbolisieren geringe Intensität, helle Bereiche eine hohe Intensität.: A: Rofin-Laser mit einer Pulsenergie von 8 mJ. B: Edgewave-Laser mit einer Pulsenergie von 40 mJ.

Eine Skizze zum Aufbau der Laserablation ist in Abb. 13 dargestellt. Dabei wird eine Ablationskammer kontinuierlich mit einem Fluid (z.B. Wasser oder Aceton) durchströmt. Der Laserstrahl kann dabei unter Verwendung eines Scanners (siehe 5a in Abb. 13) durch zwei bewegliche Spiegel über das Goldtarget (3a in Abb. 13) bewegt werden, um einen möglichst großen Anteil der Targetfläche auszunutzen. Bevor der Laserstrahl auf das Target trifft, wird dieser durch eine f-Theta-Linse (mit Brennweite  $f=63$  mm) fokussiert. Der Abstand zwischen f-Theta Linse und Ablationskammer wurde in Vorversuchen (in Anlehnung an [13 Men-I] [16 HLS]) derart optimiert, dass ein maximaler Massenabtrag resultierte. Dieser war bei einem Arbeitsabstand<sup>38</sup> von 73,5 mm (zwischen Linse und Target) gegeben. Die Dicke der Flüssigkeitsschicht betrug hierbei 7 mm. Mithilfe der eingesetzten Taumelkolbenpumpe (Typ: Reglo-CPF mit Pumpenaufsatz RH0 der Firma ISMATEC), wurde ein mittlerer Volumenstrom (pulsierend) von 50 ml/min eingestellt. Da es sich bei der verwendeten Taumelkolbenpumpe, um einen Verdrängungsförderer handelte, war der bei festgelegtem Hub und Drehzahl resultierende Volumenstrom im Rahmen der Untersuchungen unabhängig von der Schlauchlänge und Förderhöhe (30 cm - 50 cm je nach Füllstand der Vorlage und Aufstellhöhe der Ablationskammer). Bei den eingesetzten Schläuchen handelte es sich abhängig vom Fluid entweder um PVC-Schläuche (geeignet für

<sup>38</sup> Der Abstand ist äquivalent zur sogenannten „flange focal length“ (FFL) gemessen. Dieser gibt dem Abstand zwischen Fokuspunkt und Anschlag der Linse am Scanner-Flansch.



wässrige Medien) oder Polyamidschläuche (beim Einsatz von Lösungsmitteln), jeweils mit einem Innendurchmesser von 4 mm.

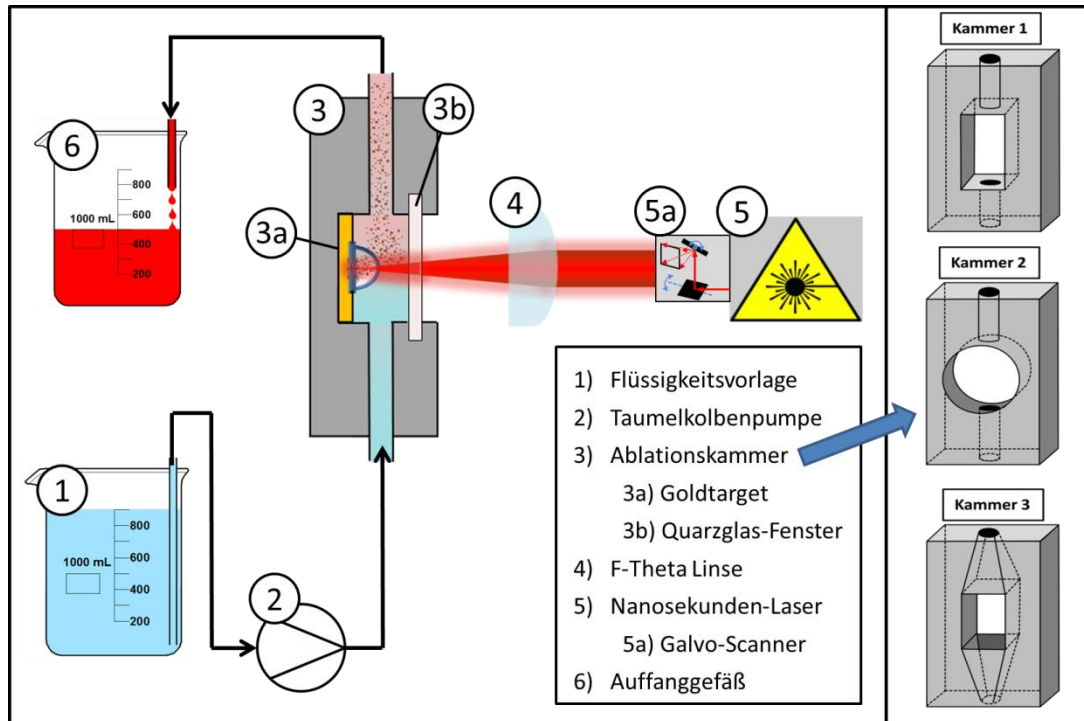
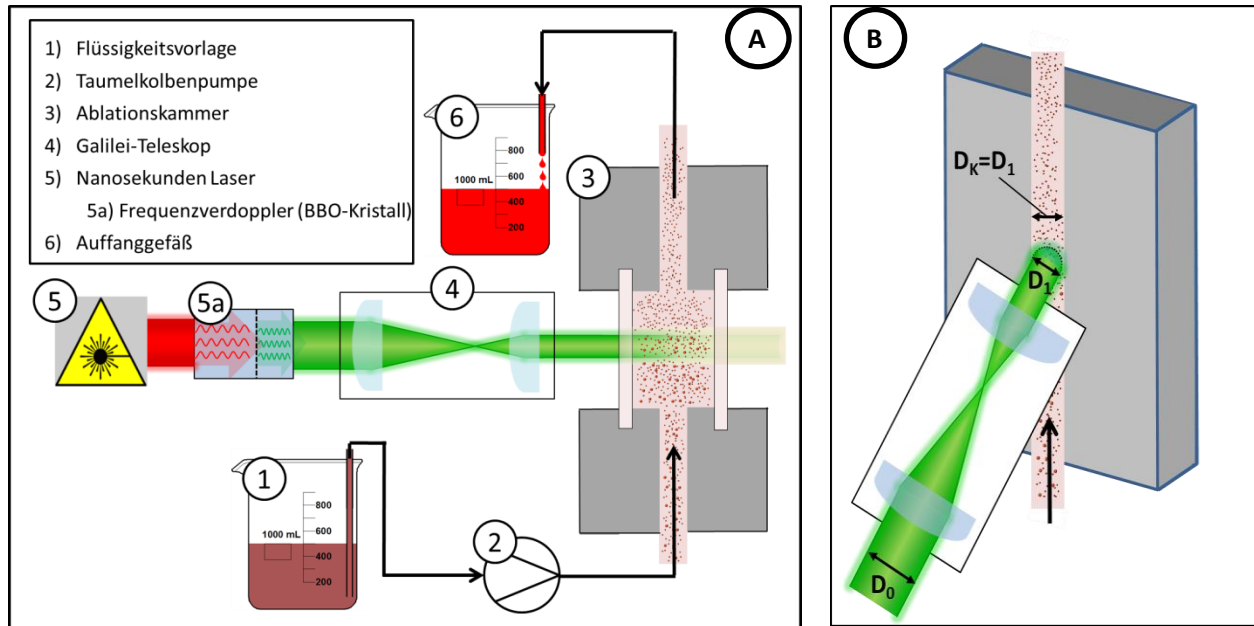


Abb. 13 Schematische Skizze des während der Laserablation verwendeten Versuchsaufbaus unter kontinuierlicher Fluidströmung durch die Ablationskammer.

Die Fragmentierung des Kolloids erfolgte in einem zur Ablation vergleichbaren Aufbau, wobei die Durchflussskammer, wie in Abb. 14 A schematisch gezeigt, sowohl an der Vorder- als auch der Rückseite mit Quarzglasfenstern verschlossen wurde. Die Fragmentierung ist ausschließlich am Edgewave-Laser durchgeführt worden, da dieser mit einem in Abb. 14 A skizzierten, einbaubaren Modul zur Frequenzverdopplung (BBO-Kristall siehe Abb. 14 – Markierung 5a) ausgestattet ist. Dieses erzeugt aus Laserpulsen der fundamentalen Wellenlänge (1064 nm), Laserpulse der zweiten harmonischen mit einer Wellenlänge von 532 nm [10 Eic]. Die Strahlfläche des frequenzverdoppelten Laserpulses bzw. dessen Fluenz wurde anschließend mithilfe eines Kepler-Teleskops bestehend aus zwei Sammellinsen mit unterschiedlicher Brennweite variiert. Je nach gewählter Vergrößerung oder Verkleinerung des Rohstrahls ist hierbei der Abstand der Linsen angepasst worden. Die verwendeten Vergrößerungsfaktoren, sowie Linsenbrennweiten und Abstände sind in Tab. 2 angegeben. Wie in Abb. 14 B dargestellt wurde zusätzlich der Innendurchmesser der Kammer an den eingestellten Strahldurchmesser angepasst, um eine vollständige Ausleuchtung des Kolloids durch den eingestrahnten Laserstrahl zu gewährleisten. Hierbei entsprach das Kammerdesign der in Abb. 20 (auf Seite 50) dargestellten Kammer 3.

**Tab. 2 Übersicht über die verwendeten Linsen sowie die im großenveränderten Strahl vorliegenden Laserfluenzen**

Brennweite Linse 1 / 2 [mm]	Abstand der Linsen [mm]	Faktor Strahlfläche	Strahlfläche [mm <sup>2</sup> ]	Leistung [W]	Fluenz [ $\frac{J}{cm^2}$ ]
200 / 300	500	1,5	$25 \pm 4$	$47,4 \pm 0,2$	$93 \pm 15$
100 / 100	200	1,0	$11 \pm 3$	$49,8 \pm 0,1$	$220 \pm 52$
300 / 200	500	0,7	$5 \pm 2$	$47,9 \pm 0,1$	$476 \pm 168$
200 / 100	300	0,5	$2,8 \pm 0,7$	$47,1 \pm 0,1$	$831 \pm 197$
300 / 100	400	0,3	$1,3 \pm 0,3$	$49,6 \pm 0,1$	$1971 \pm 467$

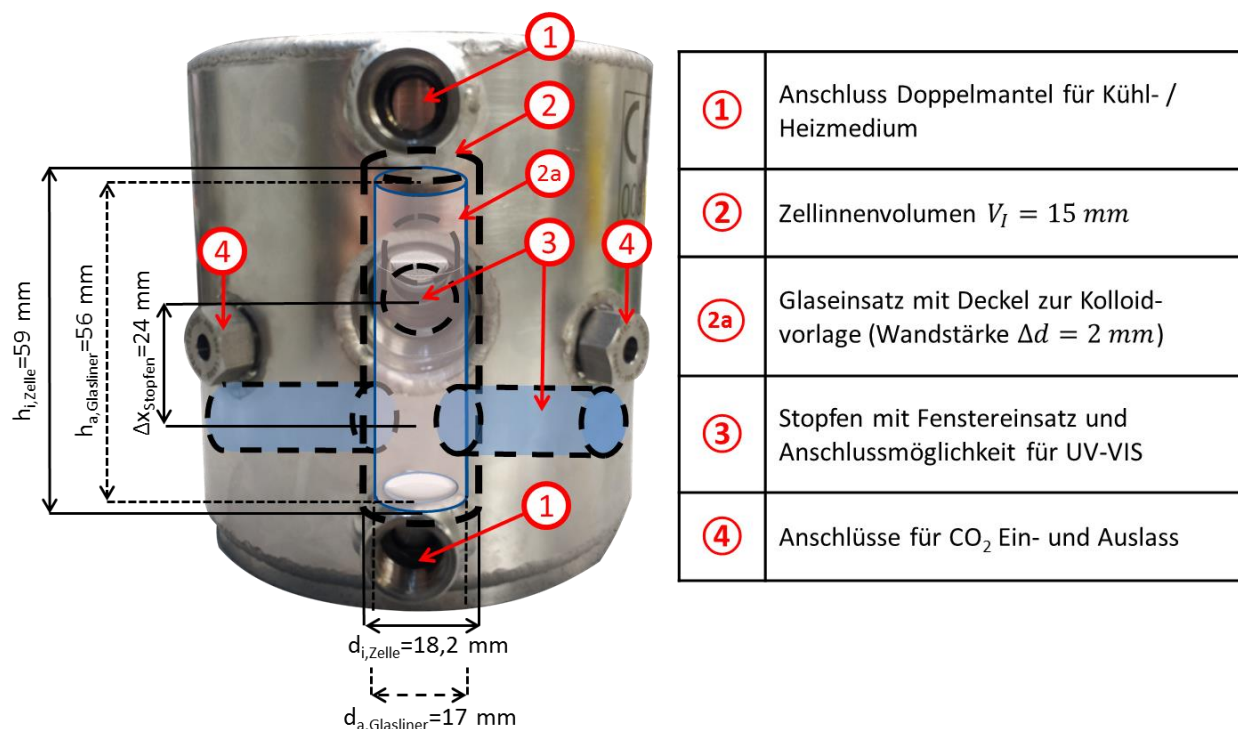


**Abb. 14 Schematische Skizze von A: des während der Laserfragmentierung verwendeten Messaufbaus unter kontinuierlicher Fluiddurchströmung; B: Anpassung der Strahlabmessungen an die Kammergeometrie.**

Die Fragmentierung des Ausgangskolloides erfolgte daraufhin in Passagen, bei denen das Kolloid vom Vorlagegefäß (① in Abb. 14 A) über die Fragmentierungskammer in das Auffanggefäß (⑥ in Abb. 14 A) gepumpt wurde. Hierdurch war es möglich über die Verweilzeit (eingestellter Volumenstrom an der Pumpe bzw. verwendete Kammerbreite) des Kolloids in der Fragmentierungskammer sowie der Pulsenergie des emittierten Laserstrahls, definierte Energieäquivalente auf die Nanopartikel, berechnet als Pulse pro Partikel (PPP), abzugeben. Die PPP wurden dabei im Bereich von  $0 < PPP < 2500$  variiert. Hierbei wurde sowohl der Einfluss der Zahl an PPP als auch der Fluenz sowie der Partikelkonzentration auf die Fragmentierungseffizienz bzw. die resultierende Nanopartikelgröße untersucht

## 5.2. Hochdruckapparatur

Die für die im zweiten Teil der Arbeit notwendige überkritische  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre wurde in einer in Abb. 15 gezeigten beheizbaren Hochdruckzelle, welche von der Firma SITEC Engineering AG nach eigenem Design gebaut wurde, hergestellt. Die Zelle verfügt dabei über zwei durchgehende Bohrungen, sowie eine an der oberen Zellseite befindliche Einlassöffnung, welche alle durch Hochdruckstopfen mit Quarzfenstereinsätzen verschlossen werden. Zur Beaufschlagung der Zelle mit  $\text{CO}_2$  wurde diese über die vorgesehenen Druckanschlüsse (siehe Abb. 15 ④) in eine Phasengleichgewichtsanlage (Firma SITEC Engineering AG) integriert. Ein Fließschema des gesamten Aufbaus ist in Abb. 16 dargestellt. Die Dispergierung des AuNP-Kolloides bzw. von  $\text{SiO}_2$ -Partikeln innerhalb der Zelle erfolgte mittels einer Magnetrührplatte (Typ RCT Standard, von IKA) und eines Standard-Magnetrührstabs von 10 mm Länge. Um die Nanopartikelmkonzentration unter Hochdruckbedingungen zu verfolgen, wurde an die Hochdruckstopfen mithilfe eines selbst gebauten Adapters (siehe Abb. 66 im Anhang) ein Faserspektrometersetup der Firma Ocean Optics angeschlossen. Das UV-VIS-Setup umfasst hierbei eine Deuterium-Wolfram-Lichtquelle vom Typ DH-Mini (Lichtemission bei 200-2000 nm), zwei Glasfaser-Kabel sowie das Faserspektrometer USB-650 UV mit einem für die Untersuchungen relevanten Wellenlängenbereich von 200 nm – 850 nm.



**Abb. 15** Darstellung der verwendeten Hochdruckzelle mit wesentlichen Maßen und Modifikationen

Die Beheizung der Zelle erfolgte durch einen Thermostaten (siehe Abb. 16), welcher kontinuierlich Wasser mit einer Temperatur von  $40^\circ\text{C}$  -  $60^\circ\text{C}$  durch den Heizmantel der Hochdruckzelle förderte. Zusätzlich dazu wurde ein mittels integrierter USB Schnittstelle versehener Druckaufnehmer vom (Typ PXM409-350BGUSBH, OMEGA Engineering Inc) im Aufbau integriert, mit welchem der Druck jede Sekunde bei einer Auflösung von 0,1 bar dokumentiert werden konnte.

Im Rahmen von Vorversuchen wurde damit zu Beginn untersucht, inwieweit die Überführung der Nanopartikel in die sc.CO<sub>2</sub>-Phase bei Abwesenheit von porösen Medien erfolgen kann. Dazu wurden 2 ml Kolloid direkt in der Zelle vorgelegt und bei unterschiedlichen CO<sub>2</sub>-Drücken (100 bar – 300 bar) bzw. Zelltemperaturen (40°C – 60 °C), unter konstantem Rühren aus unterschiedlichen Lösungsmitteln heraus, überführt. Aufgrund von sich ergebenden Wandungseinflüssen wurden die weiteren Versuche in einem an das Zellinnenvolumen angepassten Glasliner durchgeführt. Die Abmessungen der Glasliner sind in Abb. 15 gegeben.

Bei diesen Folgeuntersuchungen standen zwei getrennte Themengebiete, welche sich aus den Voruntersuchungen ergaben, im Mittelpunkt. Zu Beginn wurde die Frage nach dem Einfluss von unterschiedlichen Ionentypen und Ionenstärken auf das Agglomerationsverhalten von wässrigen Au-Kolloiden unter sc.CO<sub>2</sub>-Atmosphäre bestimmt. Hierzu wurden unterschiedliche Chloridsalze eingesetzt, wobei sich die verwendeten Kationen mit deren Valenz als auch dem Verhältnis aus Ladung und Ionenradius unterschieden. Hierbei wurden in Anlehnung an das HSAB-Prinzip weiche und harte Kationen betrachtet indem sowohl Kationen mit unterschiedlicher Ladungszahl (NaCl, CaCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>) als auch zwei Kationenspezies mit gleicher Ladungszahl aber unterschiedlicher Ionengröße (AlCl<sub>3</sub> und FeCl<sub>3</sub>) eingesetzt wurden. Die Salze sind vorab von der Firma Sigma Aldrich mit einer Reinheit >99,9% bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet worden. Alle Experimente sind hierbei in vollentsalztem MilliQ Wasser (18,1 MΩ, pH 6-8) durchgeführt worden. Ziel des Versuches war es, die Agglomerationskinetik der wässrigen AuNP in Abhängigkeit von der Ionenvalenz und Ionenstärke unter überkritischer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre, sowie die Langzeitstabilität der entstehenden Agglomerate unter dem Gesichtspunkt der Kontrolle des Agglomerationsgrades aufzuklären.

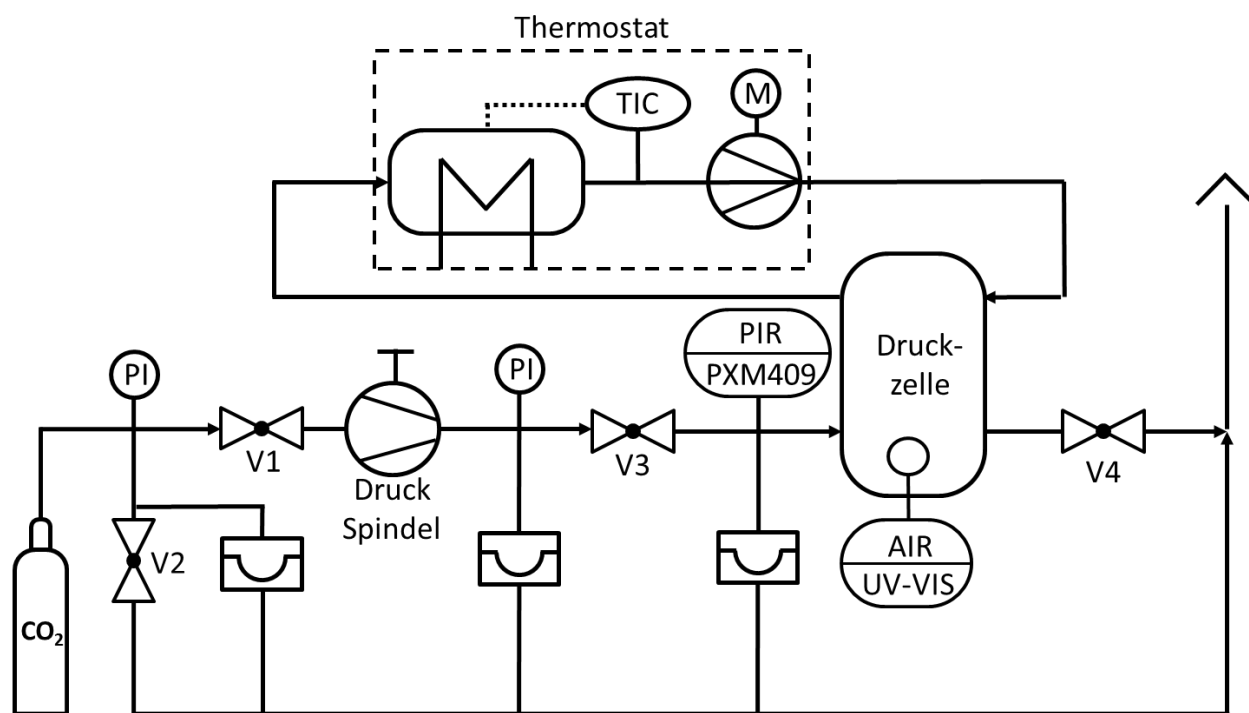


Abb. 16 Fließbild des experimentellen Aufbaus zur Erzeugung der sc. CO<sub>2</sub>-Atmosphäre

Das zweite Themengebiet der durchgeführten Untersuchungen beschäftigte sich mit der Ermittlung der Adsorptionseffizienz und der Porengängigkeit von in sc.CO<sub>2</sub> erfolgreich dispergierten AuNP. Die AuNP waren dazu durch PLAL in Aceton unter Einsatz des Nanosekunden-Lasers (Edgewave GmbH) bei einer Laserwellenlänge von 1064 nm mit 7 ns Laserpulsen bei einer Repetitionsrate von 1 kHz und einer Laserfluenz von  $67,6 \frac{J}{cm^2}$  (25,7 mJ Laserpulse) hergestellt worden. Des Weiteren sind die Nanopartikel nachträglich in 5 Passagen am gleichen Laser mit 532 nm Laserpulsen mit einer Fluenz von  $0,6 \frac{J}{cm^2}$  fragmentiert worden. In der Zelle wurden 1,5 ml des Kolloides vorgelegt und mit unterschiedlichen Mengen an porösem SiO<sub>2</sub> (Typ SP120), welches von der Firma Glantreo bezogen wurde, versetzt und anschließend in die überkritische CO<sub>2</sub>-Phase unter Einhaltung von Rührbedingungen, welche einer Newton-Zahl von 0,3 entsprechen, überführt worden. Anschließend erfolgte die Trägerung bei Rührbedingungen, welche einer Newton-Zahl von 1 entsprachen. Durch die Einhaltung der exakten Rührbedingungen war es möglich, an der oberen Messposition der Hochdruckzelle die Kolloidkonzentration direkt oberhalb der Wolke aus dispergierten SiO<sub>2</sub> Partikel, ohne deren Beeinträchtigung (Streuung) zeitaufgelöst zu verfolgen und damit die Trägerungskinetik aufzunehmen. Nach Beendigung des Versuchs wurde der Überstand von den SiO<sub>2</sub>-Partikeln getrennt, diese zweifach mit 10 ml Aceton gewaschen und bei 40°C für 24h getrocknet. Die Beladung der SiO<sub>2</sub>-Partikel mit AuNP konnte anschließend nach Aufschluss eines Aliquotes der SiO<sub>2</sub>-Partikel mit Königswasser und anschließender Bestimmung der Au-Konzentration durch ICP-MS bestimmt werden. Das Ziel dieses Versuchsteils war es, den Einfluss der Trägerungsbedingungen wie CO<sub>2</sub>-Druck und -Temperatur auf die Trägerungseffizienz und Porengängigkeit zu bestimmen.

### 5.3. Geräte, Chemikalien und Analytik

Folgende Geräte wurden im Rahmen der Analytik sowie Probenpräparation verwendet:

**Tab. 3 Übersicht über die innerhalb der Analytik verwendeten Geräte, Hersteller, Spezifikationen und deren Verwendungszweck**

Gerät	Hersteller	Model	Spezifikation	Verwendung
UV-VIS-Spektrometer	Thermo Scientific	Evolution 201	Flüssigkeitsküvettenhalter	Analytik: Bestimmung der Extinktion von Nanopartikelkolloiden
UV-VIS-Spektrometer	Agilent	Cary 100 Bio	mit Pulverstreuzeile Typ Cricket von FA. Harrick	Analytik: UV-VIS-Absorption von Feststoffen in diffuser Reflexion
Faser-UV-VIS-Spektrometer	Agilent	Cary 6000	Flüssigkeitsküvettenhalter	Analytik: Online UV-VIS während Hochdruckversuche
Zetapotentialmessung	Malvern Instruments	Zetasizer ZS90	mit Titrationseinheit MPT-2 zur automatischen Messung des isoelektrischen Punktes	Analytik: Bestimmung von Zetapotential und Partikelgrößenverteilung

Gerät	Hersteller	Model	Spezifikation	Verwendung
Strömungs- potential- messung	Microtrac	Stabino	mit 200 µm Stempel	Analytic: Bestimmung des Strömungspotentials
pH-Messung	PCE Deutschlang GmbH	PCE-PHD 1		Messung und Einstellung des pH-Werts zur AuNP Trägerung auf TiO <sub>2</sub> (Kapitel 5.3)
Analytische Scheiben- zentrifuge	CPS Instruments	DC 24000	Nmax=24000 RPM; d <sub>NP</sub> >3 nm	Analytik: Bestimmung der Nanopartikel- größenverteilung
Tisch- zentrifuge	Hettich	Universal 320	Nmax=5000 RPM bei Vmax=400 ml	Zentrifugieren von Nanopartikelkolloid in Kapitel 5.3
Magnetrührer	IKA	RCT Standard		Dispergierung während sc. CO <sub>2</sub> -Versuchen
Stickstoff- adsorption	Quanta- chrome	NOVA 2200		Bestimmung der BET-Oberfläche
Stickstoff- adsorption	Quanta- chrome			Bestimmung der Porenradienverteilung
Sonotrode	Bandelin	HF: Generator HD2200		Dispergierung und Aufschluss von Agglomeraten zur Vorbereitung der Trägerung in Kapitel 5.3
		Ultraschallwan- dler UW2200		
		Boosterhorn: SH 213 G		
		Sonotroden spi- tze: MS73		
Waage	Kern	ABT-120-5DM	Auflösung: 0,01 mg	diverse Wägungen
Feinwaage			Auflösung: 1 µg	Feststoffeinwaage zur ICP-MS Messung
ICP-MS	Agilent	7500 cx	mit Cetac ASX autosampler	Bestimmung der Au-Beladung der AuSiO <sub>2</sub> -Partikel in Kapitel 6.2 und 6.3

Gerät	Hersteller	Model	Spezifikation	Verwendung
ICP-OES	Shimadzu	ICPE-9000		Bestimmung der Au-Konzentration im Überstand in Kapitel 6.2
Röntgen-Photoelektronen-Spektrometer (XPS)	Physical Electronics	ULVAC-PHI VersaProbe II	Al K $\alpha$ Linie Pass-Energie: 23,5 eV Ar-Ionen Sputtereinheit	Tiefenprofil der Au-Beladung behandelter SiO <sub>2</sub> -Partikel
Elektronenmikroskop (STEM)	JOEL	JSM-7500F	Beschleunigungsspannung: 40 kV	TEM-Bilder der fragmentierten AuNP aus Kapitel 5.2
Elektronenmikroskop (TEM)	Phillips	CM 200 FEG	Beschleunigungsspannung: 200 kV	TEM-Bilder geträgerter AuNP für Kapitel 5.3 und 6.3
TEM	FEI	Tecnai F20	Beschleunigungsspannung: 200 kV	TEM-Bilder der AuNP Agglomerate in Kapitel 6.1
TEM (IMCES)	JOEL	TEM-1400 Plus	Beschleunigungsspannung: 30 kV	TEM-Bilder der Ultramikrotom-Schnitte von AuSiO <sub>2</sub> -Partikeln
Ultramikrotom (IMCES)	Reichert / Jung	Ultracut E	Mit Diamantmesser	Anfertigung der Ultramikrotomschnitte von AuSiO <sub>2</sub> -Partikeln

Eine Übersicht über die verwendeten Chemikalien ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

**Tab. 4 Übersicht über die innerhalb der Analytik verwendeten Geräte, Hersteller, Spezifikationen und deren Verwendungszweck**

Chemikalien	Chem. Formel	Lieferant	Spezifikation	Verwendung
Natriumchlorid	NaCl	Sigma-Aldrich	Qualität: >99%	In Abschnitt 6.1 als 0,1 mM Lösung zur Reduktion der AuNP Größe während der Laserablation sowie in Abschnitt 7.1 zur Untersuchung der kontrollierten Agglomeration
Natriumhydroxid	NaOH	Sigma-Aldrich	Qualität: p. A.	Einstellung von pH-Werten z.B. in Abschnitt 6.3
Salzsäure	HCL	Sigma-Aldrich	Qualität: p. A.	Einstellung von pH-Werten z.B. in Abschnitt 6.3

Chemikalien	Chem. Formel	Lieferant	Spezifikation	Verwendung
Calciumchlorid	CaCl <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	Qualität: >99%	In Abschnitt 7.1 zur Untersuchung der kontrollierten Agglomeration
Aluminiumchlorid	AlCl <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	Qualität: >99%	In Abschnitt 7.1 zur Untersuchung der kontrollierten Agglomeration
Eisen(III)-chlorid	FeCl <sub>3</sub>	Carl Roth	Als Hexahydrat Qualität >98%	In Abschnitt 7.1 zur Untersuchung der kontrollierten Agglomeration
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	Carl Roth	Qualität: > 99 %	In Abschnitt 7.2 zur Laserablation in Lösungsmitteln sowie die Überführung der Kolloide in sc. CO <sub>2</sub>
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Carl Roth	Qualität: p. A. > 99,5 %	In Abschnitt 7.2 zur Laserablation in Lösungsmitteln sowie die Überführung der Kolloide in sc. CO <sub>2</sub>
Isopropanol	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	Carl Roth	Qualität: p. A. > 99,5 %	In Abschnitt 7.2 zur Laserablation in Lösungsmitteln sowie die Überführung der Kolloide in sc. CO <sub>2</sub>
Aceton	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Sigma-Aldrich	Qualität: 99,9 %	In Abschnitt 7.2 zur Laserablation in Lösungsmitteln sowie die Überführung der Kolloide in sc. CO <sub>2</sub>
Gold-Target	Au	AGOSI	Qualität: 99,99%	Herstellung von Gold-Nanopartikeln mittels Laserablation
SiO <sub>2</sub> -Mikropartikel (SP120)	SiO <sub>2</sub>	Glentreo	D <sub>50</sub> =53 µm; A=331 m <sup>2</sup> /g; V <sub>pore</sub> =1,06 cm <sup>3</sup> /g	In Abschnitt 7.3 als Trägermaterial der AuNP
SiO <sub>2</sub> -Mikropartikel (SG60)	SiO <sub>2</sub>	Glentreo	D <sub>50</sub> =50 µm; A=<1 m <sup>2</sup> /g; unporös	In Abschnitt 7.3 als Trägermaterial der AuNP
SiO <sub>2</sub> -Nanopartikel (SBA 15)	SiO <sub>2</sub>	Synthese in AG Strunk	mit Zink-Monolage überzogen; D <sub>50</sub> =500 nm; A=780 m <sup>2</sup> /g; V <sub>pore</sub> =1,26 cm <sup>3</sup> /g	In Abschnitt 7.3 als Trägermaterial der AuNP. Die Synthese ist im Anhang auf Seite 222 beschrieben



## 6. Laserbasierte Herstellung unporöser heterogener Katalysatoren

In diesem Abschnitt der Arbeit wird die lasergestützte Herstellung nicht poröser nanopartikelfunktionalisierter Oberflächenkatalysatoren im Vordergrund stehen. Grundlage der Nanopartikelsynthese ist das flexible Laserablationsverfahren in Flüssigkeit, dessen Produktivität und Kosteneffizienz durch ein im ersten Unterkapitel vorgestelltes, kostenneutrales Optimierungsverfahren gesteigert werden soll. Insbesondere wird dabei das Potential zur Produktivitätssteigerung im Rahmen einer Optimierung der Strömungsverhältnisse im Vordergrund stehen. Um hohe Produktivitäten durch einen Flaschenhals im typischerweise zur Größeneinstellung nachgeschalteten Laserfragmentierungsverfahren nicht zu verlieren, werden im Anschluss Systemgrenzen und optimierte Betriebsparameter für das Laserfragmentierungsverfahren erarbeitet. Hierzu wird eine umfassende an den Versuchsaufbau angelehnte Simulation des Verfahrens durchgeführt, um die maximale Belastbarkeit sowie sensitive Einflussparameter aufzudecken und eine gezielte Optimierung des Durchsatzes beim Fragmentierungsprozess zu ermöglichen. Im letzten Teil dieses Kapitels wird sowohl das Konzept der Nanopartikelträgerung im Vergleich zum aktuellen Stand der Technik erweitert als auch die katalytische Aktivität sowie Stabilität der dabei herstellbaren Oxidationskatalysatoren, im Vergleich zu kommerziellen Katalysatoren untersucht. Darauf aufbauend werden wesentliche bei der selektiven Oxidation von Ethanol auftretende mechanistische Vorgänge im Vergleich zur Literatur diskutiert.

### 6.1. Verfahrenstechnische Optimierung der gepulsten Laserablation

Seit den letzten 15 Jahren steigen die Publikation im Bereich der lasergestützten Nanopartikelgenerierung exponentiell an [09 Bar] [13 Bar-I] [13 Ame]. Dabei wurde die Ablation bis auf wenige Ausnahmen bisher überwiegend im Satzbetrieb durchgeführt. Einen wesentlichen Vorteil der satzweisen Generierung von Nanopartikeln mittels Laserablation stellt der minimale apparative Aufwand dar. Dieser ist oftmals nur auf den Einsatz eines Becherglases, welches das Target und die Flüssigkeit enthält beschränkt [13 Ame]. Nachteilig gestaltet sich diese Herangehensweise jedoch, wenn größere Kolloidmengen ( $>100$  mg Nanopartikel<sup>39</sup> z.B. für katalytische Untersuchungen) benötigt werden, da insbesondere im Satzbetrieb regelmäßige zeitaufwendige Umbaumaßnahmen anstehen (Befüllen, Entleeren und Reinigen der Ablationskammer). Aufgrund der im Satzbetrieb stattfindenden Aufkonzentrierung von bereits produzierten Nanopartikeln und deren damit zunehmende Interaktion (Streuung / Absorption) mit dem eingestrahnten Laserlicht, findet bei steigender Ablationsdauer eine signifikante Reduktion der Produktivität statt, womit die Wirtschaftlichkeit des Batchprozesses wesentlich reduziert wird [07 Bar] [13 Bar-I]. Einen vielversprechenden Ansatz zur Maximierung der Produktivität (Minimierung von Streuverlusten) stellt die im Kapitel 5.1 in Abb. 13 präsentierte Laserablation im kontinuierlichen Durchfluss dar, welche bereits heute Produktivitäten im Maßstab einiger Gramm pro Stunde (bzw. mehreren Litern Kolloid pro Stunde) erlaubt [16 Str-I] [16 Str-II]. Die grundlegenden Kriterien des Durchflussbetriebs bzw. der Produktionssteigerung sind im kürzlich

---

<sup>39</sup> entspricht ca. 1 L Kolloid

erschienenen *Handbook of Lasersynthesis of Colloids* überblicksartig zusammengefasst [16 HLS]. Dennoch wurden in der gängigen Literatur bisher kaum Informationen zum Design optimaler und wirtschaftlich arbeitender Ablationskammern veröffentlicht. Aus diesem Grund soll im folgenden Abschnitt ein erster Beitrag zu diesem Thema geleistet werden, wobei sowohl Einflüsse der Verweilzeitverteilung als auch von Umbau und Reinigungsschritten auf die Langzeitproduktivität sowie Produktionskosten berücksichtigt werden. In diesem Zusammenhang werden im Folgenden unterschiedliche Kammerdesigns hinsichtlich der Verweilzeitverteilung und Effizienz innerhalb der Langzeitproduktivität verglichen.

### Optimierung der Strömungsbedingungen zur Produktivitätssteigerung

Als Ausgangspunkt der Untersuchung wird ein standardmäßiges Durchflusselement (Kammer 1 vergleiche Abb. 20 auf Seite 50) verwendet und die Produktivität bei verschiedenen Volumenströmen untersucht. Ein Beispiel für das Design des Durchflusselements sowie dem sich darin ausbildenden Strömungsbild ist in Abb. 21 A (siehe Anhang Seite 51) gezeigt. Die Ergebnisse der Produktivitätsstudie an Kammer 1 sind in Abb. 17 zusammengefasst. Die Produktivität ist hierbei sowohl gravimetrisch als auch durch UV-VIS Messungen<sup>40</sup> ermittelt worden. Aus beiden Verfahren konnten wie in Abb. 17 zu erkennen, im Rahmen des statistischen Fehlers, identische Produktivitäten ermittelt werden.

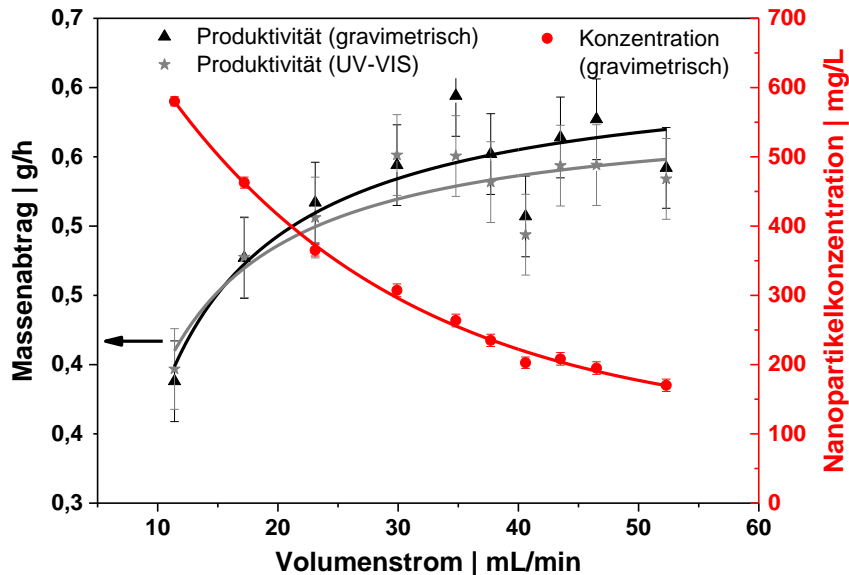


Abb. 17 Produktivitätsstudie von AuNP im kontinuierlichen Durchfluss unter Verwendung des Rofin-Sinar Nanosekunden-Lasersystems sowie der Ablationskammer 1. Die eingezeichneten Anpassungen des Massenabtrages (durchgezogene Linie) sind unter Anwendung von Gleichung 11 durchgeführt worden. Der eingezeichnete Trend des Konzentrationsverlaufs (gestrichelte Linie) dient lediglich der Übersichtlichkeit.

<sup>40</sup> Im Falle der aus den UV-VIS Messungen berechneten Produktivität, erfolgte die Berechnung des Massenabtrages  $\dot{m}$  über folgenden Zusammenhang  $\dot{m} = \frac{\text{Extinktion@380 nm}}{0,00886 \frac{\text{L}}{\text{mg}}} \cdot \dot{V}$ . Der Divisor  $0,00886 \frac{\text{L}}{\text{mg}}$  entstammt dabei einer Kalibration von UV-VIS Signal und AuNP Konzentration gezeigt in Abb. 88 im Anhang auf Seite 201.

Vergleichbar zu Literaturwerten steigt die Nanopartikelproduktivität in Abb. 17 mit zunehmendem Volumenstrom bzw. sinkender Nanopartikelkonzentration an [10 Bar] [16 Str-II]. Als eine Ursache für diesen Zusammenhang können mit hoher Wahrscheinlichkeit Streuungs- und Absorptionsverluste genannt werden, welche durch bereits in vorangehenden Laserpulsen generierte Nanopartikel auftreten [10 Bar] [11 Men-I].

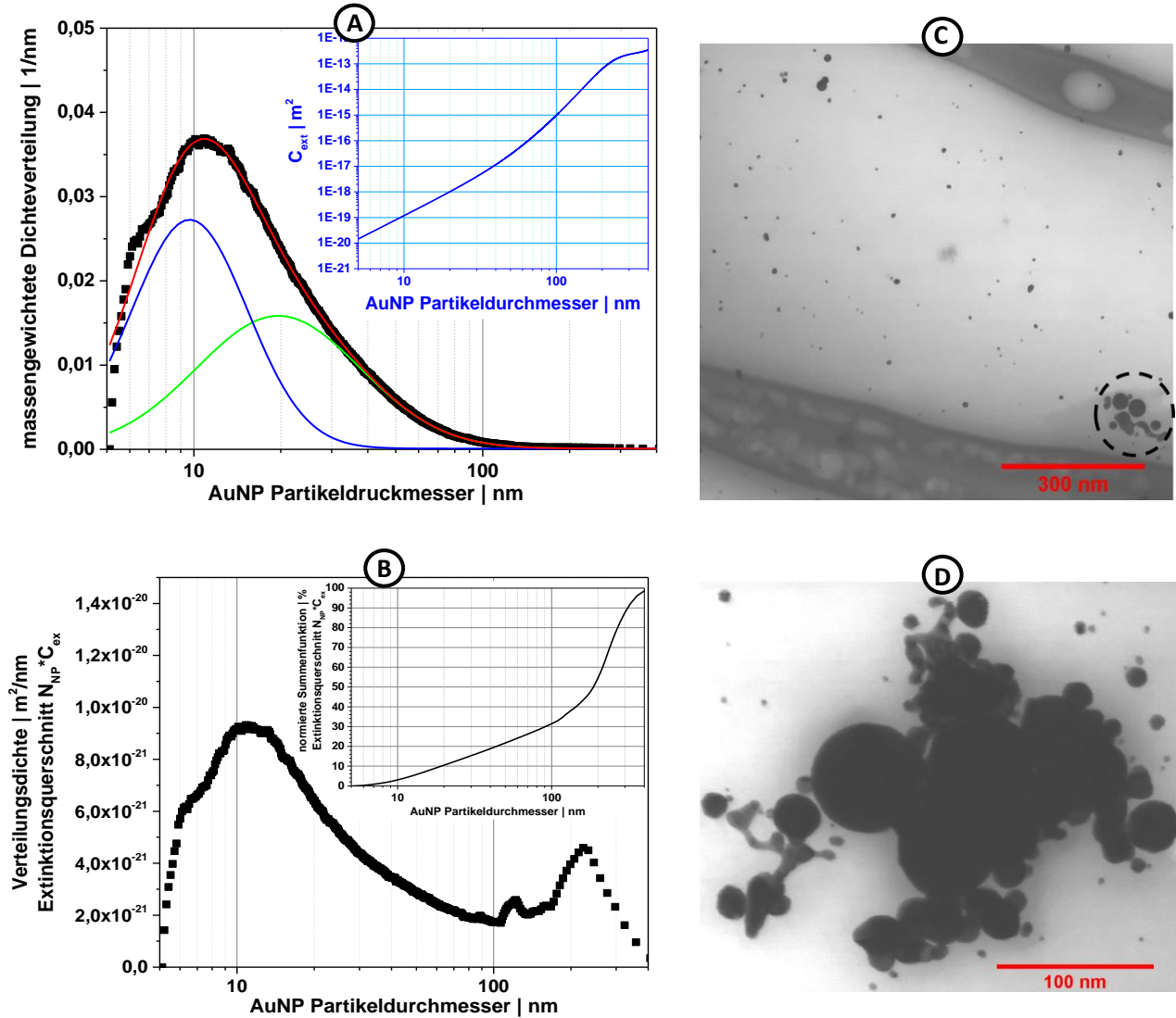


Abb. 18 A: Massengewichtete Größenverteilungsdichte eines bei 1064nm in Wasser (0,1 mM NaCl) hergestellten AuNP-Kolloids. Inset: größenabhängiger Extinktionsquerschnitt von AuNP bei 1064 nm. B: prozentuale kumulative Extinktion der in A gezeigten AuNP Größenverteilung für eine Wellenlänge von 1064 nm in Wasser. Inset: Dichteverteilung des Extinktionsquerschnitts berechnet mittels Gleichung 27. C: TEM-Aufnahmen der AuNP sowie von >100 nm Aggregatstrukturen (gestrichelter Kreis); D: Nahaufnahme (TEM) eines AuNP Aggregats.

Um diese Hypothese näher zu verfolgen, wurde basierend auf der Mie-Theorie, der vorliegenden Laserparameter und der Kammerabmessungen<sup>41</sup> eine Berechnung der auftretenden Energieverluste durchgeführt. Die Hintergründe und Annahmen hierzu sind im Anhang ab Seite 174 zusammengefasst.

Es zeigte sich, dass bei dem vorliegenden AuNP-Kolloid (siehe Abb. 18 A), insbesondere die AuNP mit einer Partikelgröße von mehr als 100 nm, ca. 70 % der Streuverluste hervorrufen (siehe Einschub in Abb. 18 B). Die in Abb. 18 C und D gezeigten, repräsentativen TEM Aufnahmen des AuNP Kolloides lassen den Schluss zu, dass es sich bei der >100 nm Partikelfraktion im Wesentlichen um Aggregate handelt. Beim Vergleich der berechneten Streuungs- und Absorptionsverluste (unter Variation der AuNP-Partikelkonzentration), wurde ein linearer Anstieg der Verluste mit steigender Konzentration beobachtet. Die Steigung ist hierbei gemäß Abb. 67 B signifikant von der vorliegenden AuNP-Partikelgröße abhängig und nimmt mit selbiger zu. Für die mittels ADC bestimmte Partikelgrößenverteilung (siehe Abb. 18 A), konnte abschließend dazu ein streuungs- und absorptionsbedingter Energieverlust im gegebenen Setup von 2,74 % pro 100 mg/L berechnet werden. Es bleibt zu beachten, dass dieser Wert jedoch in Abhängigkeit zur Partikelgrößenverteilung, insbesondere dem Anteil der Nanopartikel > 100 nm, steht. Entsprechend werden beim Durchtritt des Laserpulses durch das hier vorliegende AuNP-Kolloid (mit 100 mg/L), unter Annahme einer Pulsenergie von 8,4 mJ, rund 0,23 mJ ( $8,4 \text{ mJ} \cdot 2,74 \cdot 10^{-2}$ ) der eingestrahnten Pulsenergie gestreut oder absorbiert und stehen somit für die Ablation nicht zur Verfügung. Im Falle der erhöhten Kolloidkonzentration von 600 mg/L (beim Volumenstrom von 12 ml/min) erhöhen sich diese Verluste jedoch auf 16,44 %<sup>42</sup>, womit in diesem Falle nur noch ca. 7,0 mJ zur Ablation verwendet werden können. Es bleibt jedoch zu bemerken, dass die hier verwendete Rechenmethodik alle Partikelgrößen als sphärische Partikel behandelt und damit den veränderten Extinktionsquerschnitt der Aggregate gar nicht berücksichtigt. Diese besitzen jedoch nachweislich einen signifikant höheren Extinktionsquerschnitt (vergleichen mit sphärischen Primärpartikeln), womit noch höhere Verlustfaktoren zu erwarten sind [00 Lin].

Zusätzlich zur Nanopartikel-basierten Extinktion wurde in einer kürzlich erschienen Veröffentlichung von Kalus et al. gezeigt, dass mehrere hundert Mikrometer große Gasblasen, welche aus Ablationsprozessen vorangegangener Laserpulse resultieren, 25-33 % des eintreffenden Laserstrahls abschirmen und damit partiell streuen können [10 Sas] [17 Kal]. In diesem Zusammenhang berechneten die Autoren für die Geschwindigkeit, mit welcher diese Gasblasen ohne Fluidströmung aus dem Ablationsbereich an die Oberfläche aufsteigen (im Falle von Wasser) einen Wert von ca. 0,1 m/s [17 Kal]. Da die hier angewendeten Strömungsgeschwindigkeiten mit 0,01-0,03 m/s<sup>43</sup> etwa eine Größenordnung kleiner ausfallen, ist die Verweilzeit der Gasblasen in der Ablationszone also entsprechend unabhängig vom eingestellten Volumenstrom. Andererseits bleibt zu berücksichtigen, dass im idealen Falle eines Ausschlusses dieser Gasblasen, für alle betrachteten Volumenströme, eine etwa 25-33 % höhere Produktivität zu erwarten gewesen wäre. Als Ergänzung zu diesem Gedanken sei an dieser Stelle ebenfalls eine von Shafeev et al. beobachtete (AuNP konzentrationsabhängige) Wasserstofffreisetzung beim Durchtritt von fokussierter, intensiver Laserstrahlung erwähnt [16 Sha]. Als minimale Fluenz für das Auftreten dieses Effektes geben die Autoren einen Wert von  $50 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$  (mit 10 ns Pulsen) an [16 Sha]. Da

<sup>41</sup> Rofin-Sinar RS-Marker D100; siehe Tab. 1 auf Seite 33; Strahldurchmesser im Fokus  $d_s = 246 \mu\text{m}$ ; am Fenster  $d_s = 706 \mu\text{m}$ ; Flüssigkeitsschichtdicke  $d_L = 5 \text{ mm}$ ; bestrahltes Volumen (Kegelstumpf)  $V_s = 0,95 \mu\text{l}$

<sup>42</sup> Folgt aus  $600 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot \frac{2,74 \%}{100 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} = 16,44 \% \text{ Streuverluste}$

<sup>43</sup> Volumenströmen im Bereich von 12 ml/min bis 52 ml/min, bei einer angeströmten Querschnittfläche von 5 mm x 6 mm

im vorliegenden Fall die maximale Fluenz allerdings nur ca.  $17,7 \frac{J}{cm^2}$ <sup>44</sup> (bei 10 ns) beträgt, ist dieser Zersetzungsmechanismus des Wassers hier eher zu vernachlässigen. Folglich scheinen die Streuungs- und Absorptionsverluste der AuNP an dieser Stelle eine übergeordnete Rolle zu spielen.

Streubel et al. führten in einer vergleichbaren Untersuchung ähnliche Ablationsexperimente unter Verwendung eines Hochleistungs-Pikosekundenlasers durch [16 Str-I]. Im Unterschied zur in Abb. 17 beobachteten Sättigung der Produktivität bei erhöhten Volumenströmen, stellten die Autoren eine weitestgehend kontinuierlich ansteigende Produktivität bei zunehmendem Volumenstrom fest [16 Str-I]. Abgesehen von Unterschieden im verwendeten Lasersystem (Streubel et al. verwendeten einen Pikosekunden-Laser; hier Nanosekunden-Laser) differenzieren sich die Arbeiten insbesondere durch das Design der verwendeten Ablationskammer. Da nach aktuellem Kenntnisstand ein Einfluss der Laserpulsdauer auf die Ausbildung eines Produktivitätsplateaus bei hohen Volumenströmen unwahrscheinlich ist, scheint das gewählte Kammerdesign einen signifikanten Einfluss die Produktivität zu besitzen. Dies kann insbesondere auf den Einfluss der Verweilzeitverteilung auf den Konzentrationsgradienten innerhalb der Ablationskammer zurückgeführt werden. Dementsprechend würde im Falle einer idealen Pfropfenströmung die Ablation stets in noch unbeladenem Fluid stattfinden, da zuvor generierte AuNP mit der Pfropfenströmung sofort aus der Ablationszone herausgetragen würden. Tritt wiederum axiale Rückvermischung auf, limitieren AuNP, welche durch vorangegangene Laserpulse erzeugt wurden, die Laserablation konzentrationsabhängig. Der Konzentrationsgradient in der Ablationskammer ist dabei durch die Verweilzeitverteilung definiert. Bevor auf die Verweilzeit näher eingegangen wird, soll zuvor eine Abschätzung dieser potentiellen lokalen Konzentrationsüberhöhung getroffen werden, indem folgende empirische Gleichung angenommen wird:

$$\dot{m} = \dot{m}_0 / f_{c, \text{über}} \cdot \left( 1 - \frac{\dot{m}_0}{\dot{V}} \cdot f_{Ext} \right) \quad \text{Gl. 11}$$

mit  $\dot{m}$  als ermittelter Massenabtrag,  $\dot{m}_0$  als maximale möglicher Massenabtrag bei „unendlich hohem“ Volumenstrom sowie idealen Strömungsbedingungen,  $\dot{V}$  als Volumenstrom,  $f_{Ext} = 2,74 \cdot 10^{-4} \frac{1}{mg/L}$  als umgerechneter (bereits eingeführter) Extinktionsverlustfaktor (2,74 % pro 100 mg/L) und  $f_{c, \text{über}}$  als Verweilzeit-bedingte, mittlere Konzentrationsüberhöhung. Eine Anpassung von Gleichung 11 an die ermittelten Produktivitäten  $\dot{m}$  (unter Variation des Volumenstroms  $\dot{V}$ ) sowie unter Festsetzung von ist  $f_{Ext} = 2,74 \cdot 10^{-4} \frac{1}{mg/L}$ <sup>45</sup> ist ergänzend in Abb. 17 gezeigt. Die ermittelten Parameter sind in Tab. 5 zusammengefasst. Anhand des maximalen Massenabtrags  $\dot{m}_0$  zeigt sich, dass unter den vorliegenden Bedingungen im Falle einer idealen Pfropfenströmung sowie hoher Volumenströme ein maximaler Massenabtrag von  $0,76 \frac{g}{h}$  –  $0,89 \frac{g}{h}$  erreichbar wäre. Entsprechend des Faktors  $f_{c, \text{über}}$  kann damit geschlossen werden, dass die effektive Konzentration im Zuge der Verweilzeitverteilung ca. 35 % (zwischen 28 %–43 %) über der mittleren Konzentration des später erhaltenen Kolloides zu liegen scheint. Folglich ist auch die Produktivität aufgrund von Streuungsverlusten um diesen Betrag reduziert. Die Hintergründe dieser Beobachtung werden im Folgenden vertiefend diskutiert.

<sup>44</sup> Mit 8,4 mJ Pulsen sowie kreisförmigem Spotdurchmesser im Fokus von 246  $\mu m$  - vergleiche Abb. 67 A (Seite 172)

<sup>45</sup> Ermittelt aus der Extinktions-gewichteten Partikelgrößenverteilung in Abb. 18

Tab. 5 Fitparameter nach Anpassung von Gleichung 11 an die Messdaten aus Abb. 17

	Produktivität (gravimetrisch)	Produktivität (UV- VIS)
Maximale Produktivität $\dot{m}_0$	$0,89 \frac{g}{h}$	$0,76 \frac{g}{h}$
Faktor der mittleren Konzentrationsüberhöhung $f_{c,über}$	1,43	1,28
Plateau bei aktuellen Strömungsbedingungen $\dot{m}_{max} = \dot{m}_0 / f_{c,über}$	$0,62 \frac{g}{h}$	$0,59 \frac{g}{h}$

Aufbauend auf den bisherigen Ergebnissen wird im Folgenden der Einfluss des Kammerdesigns auf die Produktivität anhand der Verweilzeitverteilung bzw. der Bodensteinzahl beurteilt. Dazu ist die Verweilzeitverteilung innerhalb der Ablationskammer durch eine Stufenmarkierung bestimmt worden. Als Markierungssubstanz wurden AuNP verwendet, welche durch ein am Ausgang des Durchflusselements angebrachtes Faserspektrometer (ausgestattet mit einer Durchflussküvette) detektiert werden konnten. Die Totzeit zwischen dem Austritt der AuNP aus der Ablationskammer und dessen Detektion betrug für alle betrachteten Parameter weniger als 0,5 s. In Anlehnung an Abb. 68 sind die experimentell bei verschiedenen Volumenströmen gemessenen Verweilzeitverteilungen (dreifach Bestimmung), unter Anwendung des im Anhang auf Seite 176 vorgestellten Dispersionsmodells, durch Gleichung 29 genähert worden (Minimierung der Fehlerquadrate). Als Parameter dieser Näherung werden entsprechend Gleichung 29 die Bodensteinzahl und die reale Verweilzeit erhalten. Die reale Verweilzeit ist jedoch deutlich von dem Begriff der idealen Verweilzeit abzugrenzen, welche sich allgemein aus Gleichung 28 berechnen lässt ( $V_K = 0,472 \text{ ml}$ ). Die derart ermittelten Bodensteinzahlen sind in Abb. 19 zusammen mit der gemessenen Produktivität gezeigt.

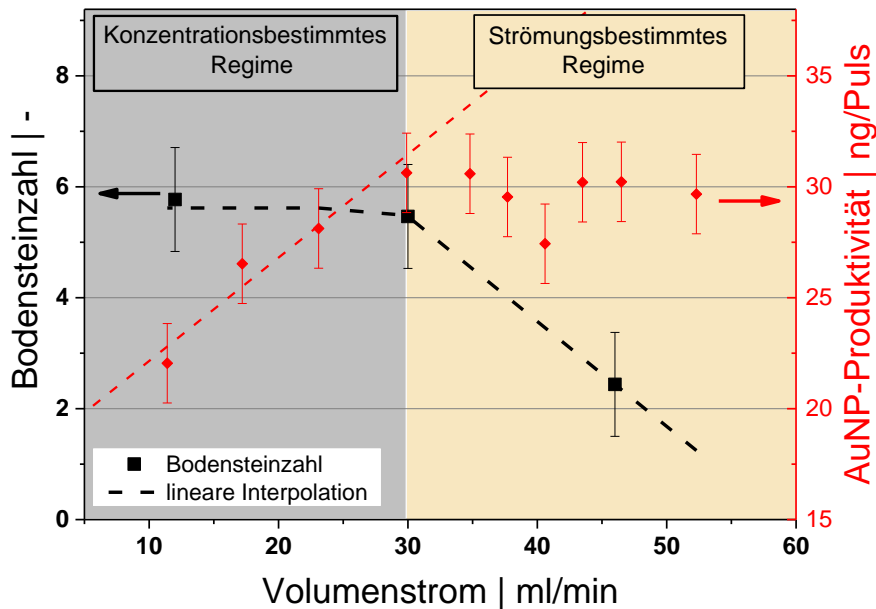


Abb. 19: Einfluss des Volumenstroms auf die resultierende Bodensteinzahl (schwarz) in Kammer 1. Zusätzlich ist die erzielte AuNP-Produktivität auf der rechten Achse gezeigt.

Aus Abb. 19 ist in Übereinstimmung zur Wirkhypothese<sup>46</sup> ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Produktivitätsplateau und der Bodensteinzahl zu erkennen. Die Bodensteinzahl weist dabei für hohe Volumenströme (bzw. geringe mittlere Verweilzeit) einen signifikanten Abfall auf. Entsprechend dem Zusammenhang  $Bo = w \cdot L / D_{ax}$  folgt damit gleichzeitig der Anstieg des axialen Rückvermischungskoeffizienten  $D_{ax}$ , womit die Fluidströmung bei steigendem Volumenströmen zunehmend durch Rückvermischungseffekte geprägt wird. Folglich weicht die mit steigendem Volumenstrom zu erwartende lineare Steigerung der Produktivität durch die zunehmende Rückvermischung von diesem Trend ab. Dementsprechend wurde in Abb. 19 zwischen dem linearen „konzentrationsbestimmten Ablationsregime“ und dem bei hohen Volumenströmen auftretenden „strömungsbestimmten Ablationsregime“ unterschieden. Ziel der Optimierung war es folglich, das strömungsbestimmte Ablationsregime über einen möglichst weiten Volumenstrombereich zu vermeiden. Dementsprechend sind zwei weitere Kammerdesigns entworfen und ebenfalls bzgl. deren Verweilzeit- bzw. Rückvermischungscharakteristik untersucht worden. Dabei sind die neuen Ablationskammern wie folgt unterschieden worden:

- Variation der Form des Innenvolumens  
(kubisch - Kammer 1 | zylindrisch - Kammer 2)
- Variation des Einstromkanals  
(zylindrische Bohrung - Kammer 1 | pyramidale Aufweitung - Kammer 3)

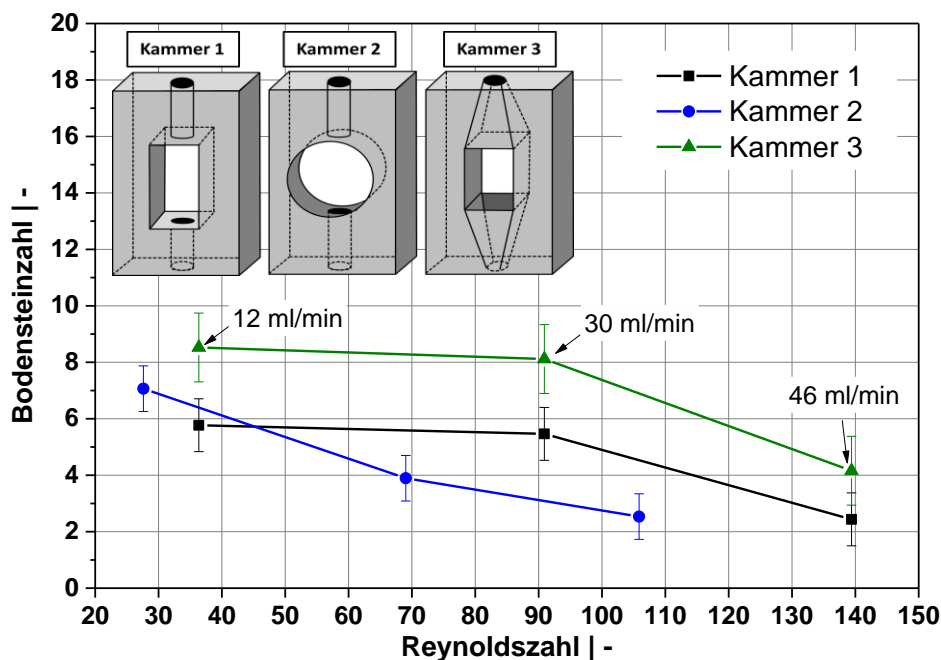


Abb. 20 Vergleich der Verweilzeitcharakteristik verschiedener Ablationskammern in Abhängigkeit von der Reynoldszahl

Die Ergebnisse der Verweilzeitcharakteristik (Bodensteinzahl) sowie Skizzen der einzelnen Kammerformen sind in Abb. 20 dargestellt. Hierbei wurden die Bodensteinzahlen zum geometrisch unabhängigen Vergleich der Kammern gegen die Reynoldzahlen aufgetragen. Die untersuchten

<sup>46</sup> Reduktion der Produktivität durch lokale Konzentrationsüberhöhungen im Zuge der Verweilzeitverteilung

Volumenströme waren für alle Kammern gleich und sind in Abb. 20 zur Übersichtlichkeit mit eingezeichnet worden. Es ist deutlich zu erkennen, dass im direkten Vergleich der verschiedenen Designs, Kammer 3 die beste Charakteristik im gesamten betrachteten Volumenstrombereich aufweist. Während im Falle von Kammer 1 und 3 die Bodensteinzahl für Volumenströme kleiner 30 ml/min ( $Re < 91$ ) unabhängig vom Volumenstrom ausfällt, tritt jedoch in beiden Fällen der bereits beschriebene Knickpunkt bei höheren Volumenströmen auf. Der Knickpunkt geht dabei, wie bereits vorangehend beschrieben, mit einem Abfall der Bodensteinzahl einher, welcher für die Kammerdesigns 1 und 3 vergleichbar stark ausfällt. Andererseits wird bei Kammer 2 eine konstant sinkende Bodensteinzahl bei steigender Reynoldszahl (Volumenstrom) beobachtet, womit das Auftreten des Knickpunktes möglicherweise auf geometrische Ursachen<sup>47</sup> zurückführbar ist. Auffällig ist hierbei, dass die negativen Steigungen bei Kammer 2 (gesamter Bereich) und Kammer 1 und 3 (nach dem Knickpunkt) vergleichbare Ausmaße annehmen. Um diesen Effekt besser nachvollziehen zu können, sind in Abb. 21 die sich ausbildenden Strömungsprofile mit dem Software plug-in „Simulation CFD 2015“ der CAD-Software „AutoDesk“ approximiert worden. Die Generierung des Gitternetzes erfolgte dabei automatisch durch die Software und wurde nicht näher überprüft, weshalb diese Strömungsprofile lediglich als Orientierungshilfe anzusehen sind. Als Randbedingungen der Berechnung wurden der betrachtete Volumenstrom sowie die Fluideigenschaften von Wasser (Dichte =  $998 \frac{kg}{m^3}$ , Viskosität = 1 mPas, Temperatur = 25°C) festgesetzt.

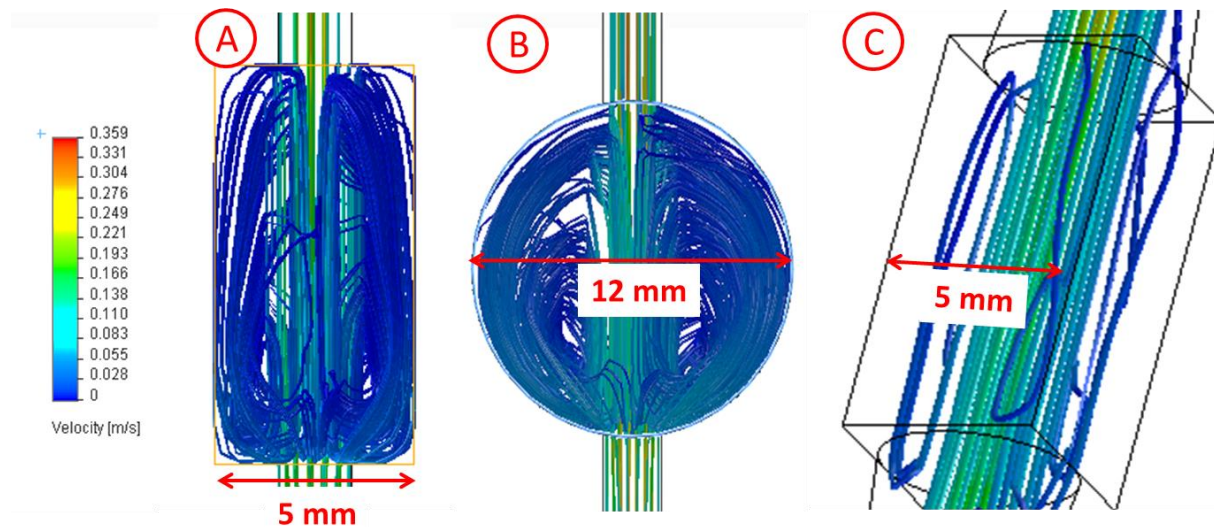


Abb. 21 Approximation der im Rahmen einer orientierenden Strömungssimulation ermittelten Strömungsprofile, durchgeführt für die Kammerdesigns A: 1; B: 2; C: 3.

Diese Profile stellen jedoch nur eine Schätzung dar und ersetzen keine realistische CFD-Simulation. Anhand von Abb. 21 fällt auf, dass insbesondere bei Kammer 1 und 2 die Ausprägung von signifikanten Seitenwirbeln zu erwarten ist. Dies korreliert gut mit den geringeren gemessenen Bodensteinzahlen, welche für diese beiden Designs im Vergleich zu Kammer 3 gefunden worden sind. In Kammer 3 scheint die Strömung geometrisch bedingt weitestgehend ungehindert zu propagieren, womit sich ein laminares Profil ausprägen kann. Im Falle hoher Strömungsgeschwindigkeiten bilden sich jedoch, wie anhand von Abb. 21 C zu erkennen, auch im Kammerdesign 3 wirbelartige Strukturen aus, welche mit hoher

<sup>47</sup> Quaderförmiges Innenvolumen: Kammer 1 und 3 | zylindrisches Innenvolumen: Kammer 2



Wahrscheinlichkeit die Ausbildung des Knickpunktes in Abb. 20 bedingen. Entsprechend liegt die Vermutung nahe, dass der Knickpunkt, welcher für die Kammern 1 und 3 beobachtet wird mit einer zusätzlichen Ausbildung von Turbulenzen korreliert, welche im Falle von Kammer 2 selbst bei geringen Volumenströmen vorliegen.

Um die Beobachtungen der Strömungseigenschaften auf die Effektivität der Nanopartikelgenerierung zu übertragen, sind die Ablationskammern bezüglich der erzielbaren Nanopartikelproduktivitäten miteinander verglichen worden. Eine Gegenüberstellung der geometrisch vergleichbaren Kammerdesigns 1 und 3 ist in Abb. 69 (siehe Anhang Seite 177) für die Ablation eines Nickeltargets gezeigt ( $\dot{V} = 50 \text{ ml/min}$ ). Die Messdaten sind dabei mit der Erlaubnis von Sebastian Kohsakowski in diese Arbeit aufgenommen worden. Die Ergebnisse weisen für Kammer 3 eine um 20 % gesteigerte Produktivität im Vergleich zum Ausgangsdesign 1 auf. Die Steigerung der Produktivität korreliert damit gut zur um ca. 30 % höheren Bodensteinzahl in Kammer 3. Im Zuge des bei Kammer 3 vorliegenden Knickpunktes im Reynoldszahl-Diagramm, ist jedoch eine weitere Optimierung der Strömungsverhältnisse notwendig. Mit der Annahme, dass die Produktivität und die Bodensteinzahl linear korrelieren, wäre bei Vermeidung des Knickpunktes für  $Re > 91$  (Bodensteinzahl sinkt um 50 %) eine weitere Produktivitätssteigerung um ca. 30 % denkbar. In Übereinstimmung wurde anhand der Ergebnisse aus der Anpassung von Gleichung 11 in Abb. 17<sup>48</sup> bei Vermeidung lokaler Konzentrationsgradienten eine maximale Produktivitätssteigerung von 28% - 43% vorhergesagt. Folglich sollte in zukünftigen Arbeiten eine weitere Verbesserung der Fluidführung bzw. der Bodensteinzahl angestrebt werden. Dabei scheint insbesondere die Optimierung des Abstandes zwischen Ablationsbereich bzw. Ein- und Auslauföffnung als zielführend, um die Geometrie weiter der Form eines idealen Strömungsrohres anzunähern. Durch ein solches Design kann der Einfluss von Totzonen in den Randbereichen des Ein- bzw. Auslaufbereich vermieden werden. Entsprechend wird eine weiterführende Optimierung der Fluidführung in der Ablationskammer sowie eine Skalierung dieser unter Beibehaltung dimensionsloser Kennzahlen wie der Bodensteinzahl empfohlen.

### **Einfluss der verfügbaren Targetfläche auf die Kosteneffizienz**

Nachdem für Kammer 1 und 3 wie vorangehend beschrieben eine Korrelation von Nanopartikelproduktivität und Bodensteinzahl festgestellt werden konnte, sind diese Korrelation ebenfalls für die Kammerdesigns 1 und 2 überprüft worden. Aufgrund der identischen Bodensteinzahlen für Volumenströme von 46 ml/min, weisen beide Kammern an diesem Betriebspunkt vergleichbare Strömungsbedingungen bei der Nanopartikelproduktion auf. Andererseits kann aufgrund der veränderten Geometrie in Kammer 2 etwa die doppelte Targetfläche (verglichen mit Kammer 1) ablatiert werden. Entsprechend ist es durch den Vergleich der beiden Ablationskammerdesigns möglich, neben der Gegenüberstellung der Produktivitäten, ebenfalls den Einfluss der Targetfläche auf den erzielbaren ökonomischen Ertrag im Langzeitversuch zu untersuchen. Durch die Variation der Targetfläche wird dabei der Einfluss von Standzeiten im Zuge notwendiger Targetwechsel auf die Kosteneffizienz des Prozesses beschrieben. Vergleichbar zu den vorangegangenen Experimenten wurde die Langzeitablation (ca. 3 h) am Nanosekunden-Laser Rofin-Sinar durchgeführt und die Produktivität der beiden Designs bei der Generierung von je 1,5 g AuNP (pro Kammer) unter realistischen Arbeitsbedingungen bestimmt. Die AuNP-Produktivität ist mittels Online-UV-VIS zeitaufgelöst aufgezeichnet und anhand der Extinktion der

---

<sup>48</sup> Produktivitätsstudie bei verschiedenen Volumenströmen

AuNP (bei  $\lambda = 380 \text{ nm}$ ) sowie dem bekannten Volumenstrom berechnet worden<sup>49</sup>. Das UV-VIS Spektrometer war während der gesamten Arbeitszeit konstant aktiv, womit sowohl Produktions- als auch Umbauphasen aufgezeichnet wurden. Die Langzeitproduktivitäten sind in Abb. 22 zusammengefasst.

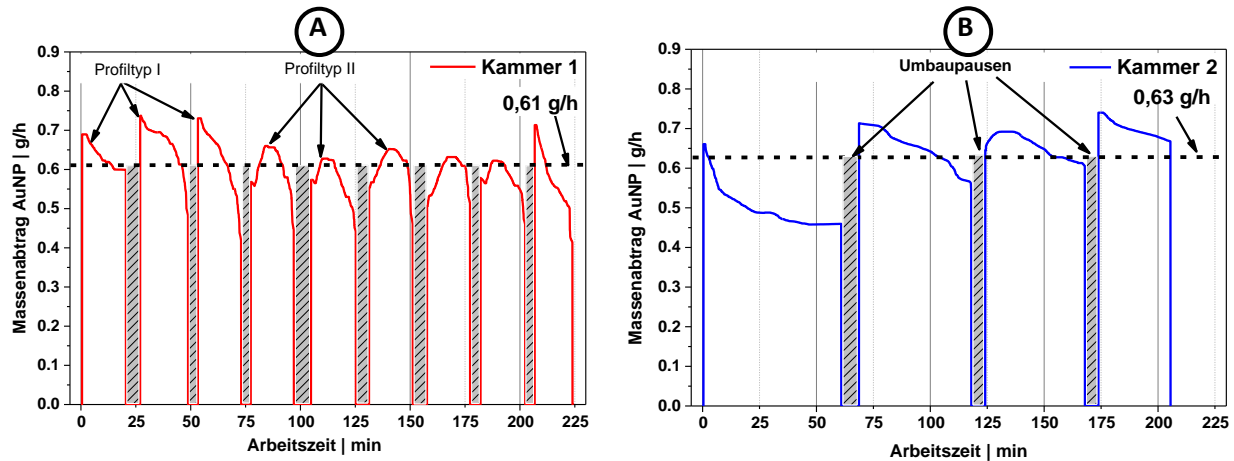


Abb. 22 A: AuNP-Produktivität bei Langzeitablation im Durchfluss unter Verwendung von A: Kammerdesign 1; B Kammerdesign 2. Graue Balken markieren die Umbaupausen nach Verbrauch des Targets. Die gestrichelte Linie zeigt die mittlere Produktivität (ohne Umbaupausen).

Besonders auffällig sind die in Abb. 22 A und B auftretenden charakteristischen zeitlichen Änderungen in der Produktivität, welche entweder einen exponentiellen Abfall (Profiltyp I) oder einen Anstieg mit anschließendem Maximum und Produktivitätsabnahme (Profiltyp II) aufweisen (siehe Abb. 22 A). Diese Profile ergeben sich als direkte Konsequenz aus der relativen Änderung der Fokusslage im Zuge des Targetabtrags, da keine Lageanpassung des Fokus während der Ablation erfolgte [16 HLS]. Beide Profiltypen werden deshalb unabhängig vom verwendeten Kammerdesign beobachtet. Der Profiltyp I tritt entsprechend unter Bedingungen auf, bei welchen der Laserfokus zu Beginn der Ablation genau auf der Targetoberfläche positioniert ist. Da im Zuge der Ablation Material entfernt wird, erhöht sich der Abstand zwischen Targetoberfläche und Fokussierlinse, weshalb ein signifikanter Abfall resultiert. Das Profil vom Typ II wird wiederum beobachtet, wenn der Arbeitsabstand zwischen Linse und Target kleiner als die effektiv wirksame Brennweite ausfällt, womit der Laserfokus zum Beginn der Ablation virtuell innerhalb der Targetoberfläche lokalisiert ist. Da die Laserstrahlen mit zunehmendem Abtrag in das Target vordringen (Arbeitsabstand nimmt zu), wird die Ablationsebene zunehmend in die Fokusebene verschoben, womit ein Produktivitätsmaximum durchlaufen wird. Bei fortschreitendem Abtrag tritt anschließend analog zu Typ I ein erneuter Abfall des Massenabtrags ein, da die Distanz zwischen Targetoberfläche und Linse den Fokusbereich übersteigt. Anhand dieser beobachteten Produktivitätsschwankungen von  $\Delta \dot{m} \approx 3 - 4 \frac{\text{mg}}{\text{min}}$  ( $\approx 0,3 \dot{m}_{\text{max}}$ ) kann vorab geschlussfolgert werden, dass eine Targetnachführung eine effektive Produktivitätssteigerungen von 30 bis 40% (mit  $\dot{m}_{\text{max}} \approx 10 \frac{\text{mg}}{\text{min}}$ ) hervorrufen kann. Eine derartige Steigerung der Produktivität könnte durch eine entsprechende Regelung des Arbeitsabstandes mittels PID-Regelkreis basierend auf dem kontinuierlich gemessenen UV-

<sup>49</sup> Im Falle der aus den UV-VIS Messungen berechneten Produktivität, erfolgte die Berechnung des Massenabtrags  $\dot{m}$  über folgenden Zusammenhang  $\dot{m} = \frac{\text{Extinktion@380 nm}}{0,00886 \frac{\text{L}}{\text{mg}}} \cdot \dot{V}$ . Der Divisor  $0,00886 \frac{\text{L}}{\text{mg}}$  entstammt dabei einer Kalibration von UV-VIS Signal und AuNP Konzentration gezeigt in Abb. 88 im Anhang auf Seite 201.

VIS-Signal (oder akustischem Auswerteverfahren – Kavitationsgeräusche [05 Meu]) realisiert werden. Aus dem Vergleich der Produktivitätsdaten in Abb. 22 fällt auf, dass sich die Zyklendauer wie zu erwarten durch Verdopplung der bestrahlbaren Oberfläche in Kammer 2 um 100%-125% erhöht. Somit waren im Falle von Kammer 2 weniger als die Hälfte der Umbaupausen von Kammer 1 notwendig.

**Tab. 6 Übersicht über die gravimetrisch und mittels UV-VIS-Extinktionsspektroskopie ermittelte mittlere Produktivität innerhalb eines Zyklus**

Produktivität	Kammer 1 [g/h]	Kammer 2 [g/h]
Gravimetrisch	0,52 ± 0,02	0,58 ± 0,14
UV-VIS	0,61 ± 0,02	0,63 ± 0,14

Entsprechend Tab. 6 konnte in diesem Zusammenhang für beide Kammerdesigns eine vergleichbare mittlere Produktivität während eines Zyklus ermittelt werden. Die gravimetrisch gemessene Produktivität wurde im Fall von Kammer 1 aus neun bzw. Kammer 2 aus vier Differenzwägungen ermittelt. Die vergleichbaren Produktivitäten beider Kammern während eines Zyklus (siehe Tab. 6) korrelieren mit der im vorangehenden Abschnitt getroffenen Schlussfolgerung, dass die Produktivität mit der Bodensteinzahl der Kammer skaliert. Dabei waren im vorangehenden Abschnitt für Kammer 1 und 2 entsprechend Abb. 20 (bei  $\dot{V} = 46 \text{ ml/min}$ ) im Rahmen des Fehlers vergleichbare Bodensteinzahlen beobachtet worden. Im Vergleich zu anderen experimentellen Setups, ist die erreichte Produktivität bezogen auf die pro Stunde eingestrahlte Laserenergie vergleichbar hoch. So beträgt die mittlere leistungsbezogene Produktivität im vorliegenden Fall etwa 4 g Nanopartikel pro eingestrahlt Megajoule Laserenergie<sup>50</sup>. Im Gegensatz dazu erreichten Streubel et al. unter Anwendung eines Hochleistungs-Pikosekundenlasers bei 500 W Laserleistung eine Produktivität von 4 g/h AuNP [16 Str-I]. Dies entspricht einer spezifischen Produktivität von etwa  $2,2 \frac{\text{g}}{\text{MJ}}$  nur etwa der halben Leistungsspezifischen Produktivität<sup>51</sup>. Dennoch ist bei der Schlussfolgerung Vorsicht geboten, da bei einer hypothetischen linearen Skalierung der hier angewendeten ns-Laserleistung auf 500 W im Vergleich zur ps-Laserablation von Streubel et al. eine deutlich stärkere thermische Belastung der Ablationskammer und des Targets zu erwarten sind [16 Str-I]. Erfahrungen über Ablationsprozesse bei derartig hohen ns-Laserleistungen (>300 W - gepulst) sind bisher in der Literatur jedoch nicht zu finden.

Zurückkommend zur Produktivitätsstudie konnte jedoch gezeigt werden, dass sich beide Kammerdesigns, aufgrund der identischen mittleren Produktivität eignen, um den Einfluss unterschiedlicher variablen Kosten<sup>52</sup> auf einen hypothetischen Ertrag des Ablationsprozesses zu untersuchen. Hierbei wurde angenommen, dass das gesamte Kolloid ohne weitere Nachbehandlungsschritte einen Marktwert von 490 € pro 100 mg AuNP erzielt. Diese Größenordnung orientiert sich an Katalogangaben der Firma Particular. Zur Berechnung des Ertrags sind die mittels

<sup>50</sup>  $\frac{(0,6 \text{ g/h})}{(42 \text{ J/s} \cdot 3600 \text{ s/h})} \approx 4 \frac{\text{g}}{\text{MJ}}$

<sup>51</sup> Nach Rücksprache mit den Autoren aus [16 Str-I] betrug die real auf dem Target applizierte Leistung bedingt durch den von den Autoren verwendeten Polygon-Scanner nur 260 W, womit die leistungsspezifische Produktivität tatsächlich ebenfalls etwa  $4 \frac{\text{g}}{\text{MJ}}$  beträgt.

<sup>52</sup> z.B. aufgrund der unterschiedlichen Anzahl an Umbaumaßnahmen.

UV-VIS-Spektrenanalyse gemessenen zeitlichen Änderungen der Produktivität für beide Kammern, (Abb. 22 A), in einen zeitabhängigen Umsatz (in €) umgerechnet worden. Für die Kostenbetrachtungen wurden übliche Stundensätze für Laserbetriebsstunden (150 €/h) und Arbeitsstunden (100€/h) angesetzt. Die Targetkosten (Au: 37 €/g und Pt: 29,05 €/g) und der Rückerstattungswert von Goldrückständen entsprechen Kostensätzen der Firma AGOSI (Edelmetallhändler) von 2014 und wurden zur Gewinnabschätzung berücksichtigt. Entsprechend der An- und Verkaufspreise sowie der Materialausbeute<sup>53</sup> konnte ein Gesamtwertverlust<sup>54</sup> des in Zahlung zugebenen Materialrückstandes von 4,92 €/g kalkuliert werden. Bezogen auf die ursprünglich angekaufte Materialmenge beträgt der Wertverlust damit ca. 10 % des Ankaufspreises. Weitere kostenverursachende Nachbehandlungsschritte (z. B. Zentrifugation, Fragmentierung etc.) wurden in der Rechnung nicht betrachtet. Des Weiteren sind real auftretende betriebswirtschaftliche Kenngrößen wie Mietkosten, Abschreibungen, Steuern, Verwaltungs- und Vertriebskosten nicht berücksichtigt worden. Der kalkulierte maximale (optimistische) Ertrag errechnet sich entsprechend aus der Differenz von Umsatz abzüglich der Summe aus variablen sowie fixen Kosten. Die Ergebnisse sind in Abb. 23 zusammengefasst.

Innerhalb der ersten 80 Minuten wird hierbei im Fall von Kammer 1 ein höherer generierter Gewinn beobachtet. Unter Berücksichtigung von Abb. 22 B ist dieser Effekt jedoch, aufgrund der im Vergleich zu den anderen Zyklen signifikant geringeren Produktivität in Zyklus 1, auf einen Justagefehler von Kammer 2 im ersten Zyklus zurückzuführen. Aus dem Vergleich der mittleren Steigungen in Abb. 23 (Gesamtgewinn pro gesamter Arbeitszeit) wird deutlich, dass mit Kammer 2 bzw. einer doppelten Targetfläche final eine Gesamtsteigerung von 18% erzielt werden kann<sup>55</sup>

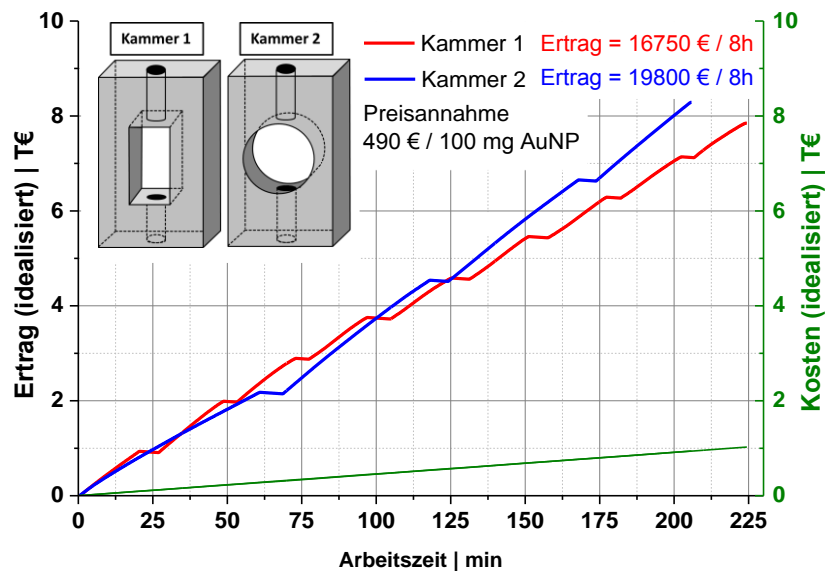


Abb. 23: Ergebnisse aus der Langzeitablation. Dargestellt ist der idealisierte Ertrag beim Einsatz der Ablationskammer 2 in Relation zur Ablationskammer 1 berechnet aus den Produktivitätsdaten in Abb. 22 (Seite 53). Es ist zu beachten, dass aus Ermangelung an betriebswirtschaftlichen Kenngrößen nur eine Teilbetrachtung der anfallenden Kosten angewendet wurde, weshalb die aufgetragenen Kosten und Erträge mit dem Zusatz „idealisiert“ gekennzeichnet wurden.

<sup>53</sup> Entspricht der ablatierten Masse an Material bezogen auf die Ausgangstargetmasse

<sup>54</sup> Im Zuge des typischerweise geringeren Ankaufspreises von Goldscheideanstalten im Vergleich zu den Verkaufspreisen

<sup>55</sup>  $(19.800 \text{ €} - 16750 \text{ €}) / 16750 \text{ €} * 100 \% = 18 \%$

Zusammenfassend konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass durch die Optimierung der Fluidströmung (Maximierung der Bodensteinzahl) die Produktivität der Ablation signifikant gesteigert werden kann. Hierbei wurde eine Korrelation zwischen Bodensteinzahl und Produktivität festgestellt. Grundlage dieser Korrelation war eine in dieser Arbeit aufgestellte empirische Modellfunktion, welche zur Anpassung der experimentell ermittelten Massenabträge bei verschiedenen Volumenströmen angewendet wurde. Die Modellfunktion ergab dabei, dass die innerhalb der Kammer effektiv wirkende Nanopartikelkonzentration (im Zuge der Verweilzeitverteilung) etwa 28% -43 % höhere Werte als die mittlere Kolloidkonzentration am Ausgang der Kammer aufweist. Zusätzlich dazu ergab eine Berechnung der mittleren Streuungs- und Absorptionsverluste (basierend auf der Mie-Theorie), dass ein reales AuNP Kolloid mit einer Konzentration von 100 mg/L, energetische Verluste von ca. 2,7% erzeugt, welche im wesentlichen durch Nanopartikelaggregate (>100 nm) verursacht werden. Höhere Konzentrationen führen proportional zu höheren Streuungs- und Absorptionsverlusten. Folglich sind im Falle der unoptimierten Strömungsbedingungen (bzw. Verweilzeitcharakteristik) der Ablationskammer, um 28 %-43 % reduzierte Produktivitäten postuliert worden. Durch die Optimierung der Verweilzeitcharakteristik (Bodensteinzahl) konnte anschließend eine Produktivitätssteigerung von 20% erreicht werden. Basierend auf der weiteren Verbesserung des Strömungsprofils sind noch höhere Steigerungen denkbar. Als Designvorlage sollte hierbei das ideale Strömungsrohr dienen. Im zweiten Teil dieses Abschnittes ist anschließend gezeigt worden, dass eine Skalierung der prozessierbaren Targetfläche und somit der gesamten Ablationskammer, aufgrund der Minimierung von Standzeiten zu einer signifikanten Steigerung des ökonomischen Gewinns führt. Entsprechend konnte im Falle des betrachteten Szenarios durch Verdopplung der Targetfläche der zu erwartende (idealisierte) Ertrag um ca. 18 % gesteigert werden (im Fall von AuNP). Zusätzlich ist durch Nachführung des Targets eine Produktivitätssteigerung von 30-40% zu erwarten. Entsprechend diesen Erkenntnissen sind beim Design von Ablationskammern folgende Kriterien zu berücksichtigen:

- Optimierung der Strömungsverhältnisse zur Vermeidung hoher axialer Rückvermischungskoeffizienten
- Bevorzugen großer zu bestrahlender Targetflächen zur Minimierung von Standzeiten
- Implementierung einer Targetnachführung zur Vermeidung von Produktivitätseinbußen durch abtragsbedingter Defokussierung
- Optimierung des Abtransportes von ablationsbedingt erzeugten Gasblasen

## **6.2. Etablierung und Optimierung der Laserfragmentierung im kontinuierlichen Durchfluss**

Neben der Nanopartikelproduktivität nimmt die Nanopartikelgröße ebenfalls eine zentrale Stellung in der akademischen Diskussion und Optimierung von Laserablationsverfahren ein. Große Bedeutung kommt die Minimierung der Partikelgröße dabei insbesondere im Bereich der heterogenen Katalyse zu [03 Har] [07 Sch] [13 Ste]. Im Folgenden werden bereits in der Literatur bestehende Verfahren und Erkenntnisse zur lasergestützten Reduktion der Partikelgröße [12 Has] [15 Lau] unter verfahrenstechnischen Gesichtspunkten vertieft und ergänzt. Ziel dieses Abschnittes ist es die wesentlichen Aspekte bei der Nachbestrahlung kolloidaler Nanopartikelsysteme unter verfahrenstechnischen Gesichtspunkten besser zu verstehen und in Hinblick auf den Durchsatz bei gleichbleibender Qualität zu optimieren. Dieser Ansatz ist bei den gängigen publizierten laserbasierten Fragmentierungsprozessen bisher weitestgehend unbehandelt geblieben [14 Lau] [15 Baf] [12 Has] [99 Kod] [14 Has-I] [14 Meu]. Es soll hiermit ermöglicht werden, den Laserfragmentierungsprozess kostenneutral auf seine Produktivität und Effizienz hin zu optimieren. Ein wesentlicher Aspekt besteht darin die Fragmentierung vollkontinuierlich, reproduzierbar und mit einer Passage durchführbar zu gestalten.

Zu Beginn wird dazu ein Ist-Zustand für die Fragmentierung von Goldnanopartikeln sowohl in Wasser als auch Aceton definiert. Hierbei wird insbesondere der Einfluss der Laserfluenz, Zahl an Laserpulsen und des Ausleutungsgrades auf die resultierende Partikelgröße näher beschrieben. Unter Zuhilfenahme einer Simulation werden anschließend der aktuelle Betriebszustand eingeordnet bzw. das Modell verifiziert, die Grenzen des Systems geprüft und Optimierungspotentiale aufgedeckt. Hierbei werden strömungsmechanische Aspekte sowie Kolloideigenschaften (Konzentration der AuNP) optimiert. Durch Minimierung von Flaschenhälsen soll somit der Prozess als simulationsgestützte Parameterstudie dahingehend optimiert werden, dass ein maximaler Durchsatz bei gleichbleibend guter Kolloidqualität ermöglicht wird.

### **6.2.1. Nachbestrahlung von Nanopartikelkolloiden - gepulste Laserfragmentierung in Flüssigkeit**

Um im ersten Schritt einen Ist-Zustand zu definieren, wurde die Reduktion der AuNP-Durchmesser sowohl durch Variation der Laserfluenz als auch der Zahl an Pulsen mit dem Kammerdesign 2 aus Abschnitt 6.1 durchgeführt. Die Änderung der Laserfluenz erfolgte dabei anhand eines Teleskopaufbaus (siehe Abb. 14) bei konstanter Pulsdauer, Repititionsrate und Pulsform. Die Ausgangsleistung des Lasers betrug konstant ca. 50 W bei einer Repititionsrate von 2kHz. Schwankungen der Laserleistung wurden durch eine an jedem Tag durchgeführte Leistungsmessung dokumentiert und berücksichtigt. Während der Fragmentierung sind 50ml Goldkolloid (170 $\mu$ g/mL) 5 Minuten lang mit 50 ml/min im kontinuierlichen Durchfluss durch die in Abb. 21 B dargestellte unoptimierte Fragmentierungskammer zirkulierend gefördert worden. Mittels analytischer Scheibenzentrifugation (ADC) konnten die Partikelgrößenverteilungen der Goldkolloide vor und nach der Fragmentierung aufgenommen werden. Nach dem im Anhang auf Seite 178 beschriebenen Verfahren wurden daraus anschließend die in Abb. 24 gezeigten hydrodynamischen Partikelgrößen und PDI-Werte aus der massengewichteten Verteilungsfunktion berechnet.

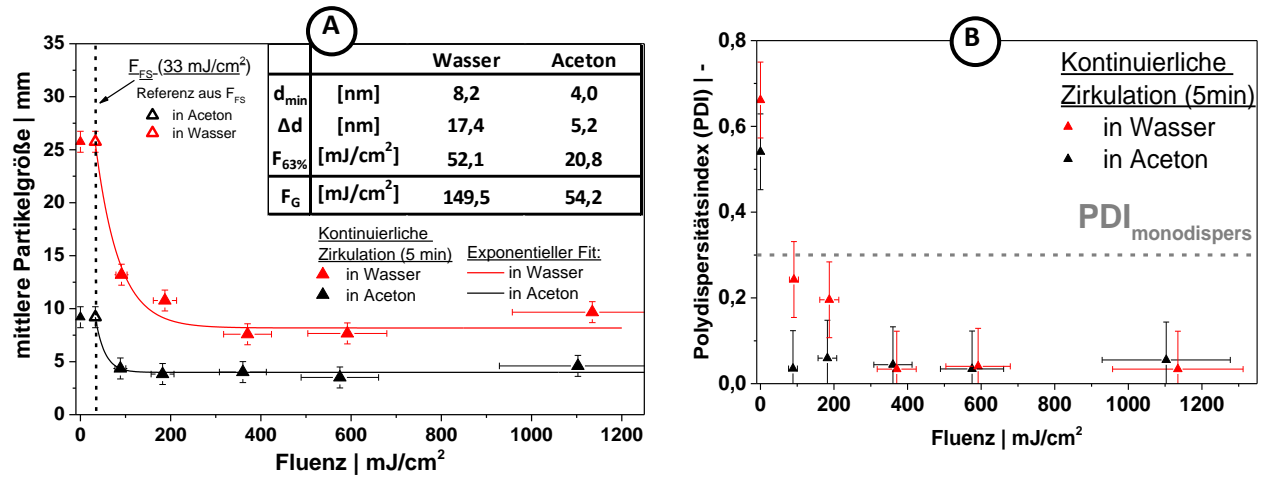


Abb. 24 A.: Mittlere Partikelgröße von der kontinuierlich fragmentierten Goldnanopartikel bei verschiedenen Laserfluenzen ( $\lambda_{Laser}=532$  nm;  $E_P = 25$  mJ). Offene Symbole wurden approximiert. B: PDI der Nanopartikel nach Fragmentierung bei verschiedenen Laserfluenzen.

Anhand von Abb. 24 A ist eine deutliche Reduktion der AuNP-Größe mit steigender Laserfluenz sowohl für AuNP in Wasser als auch in Aceton sichtbar.

Die in Abb. 24 angegebenen Laserfluenzen berücksichtigen neben der täglich gemessenen Laserleistung zusätzlich die gemessenen Leistungsverluste<sup>56</sup>, welche durch die Reflexion des Laserlichtes am unbeschichteten Deckglas der Fragmentierungskammer auftraten. Die applizierte Ausgangsleistung des Lasers war demnach deutlich höher. Eine Übersicht über den vom Strahldurchmesser- bzw. der Laserfluenz-abhängigen Leistungsverlust ist in Abb. 70 (siehe Anhang Seite 178) gezeigt. Im Zuge des erst nachträglich beobachteten Ausmaß des Leistungsverlustes, wird für zukünftige Analysen ausdrücklich die Verwendung von beschichteten, optischen Gläsern empfohlen.

Zur einfacheren Vergleichbarkeit der Partikelgrößenreduktion in Abb. 24 A mit im Folgenden gezeigten Ergebnissen ist die Änderung der mittleren Partikelgröße qualitativ in Anlehnung an das Vorgehen von Gordel et al. durch folgende Exponentialfunktion beschrieben [14 Gor]:

$$\bar{d}_{AuNP} = d_{min} + \Delta d_{Fit} \cdot e^{-\frac{F-F_{FS}}{F_{63\%}}} \quad \text{Gl. 12}$$

Hierdurch werden charakteristische Parameter (siehe Abb. 24 A – Tabelle) wie die minimale Partikelgröße  $d_{min}$ , die gesamte Änderung der Partikelgröße  $\Delta d_{Fit}$  und der Einfluss der Arbeitsgröße (hier die Fluenz) in Form einer Abklingkonstante  $F_{63\%}$  erhalten. Die Abklingkonstante  $F_{63\%}$  beschreibt dabei jene Laserfluenz, bei welcher die Reduktion der Partikelgröße bereits 63 %<sup>57</sup> der Gesamtänderung  $\Delta d$  beträgt. Andererseits beschreibt der in Abb. 24 A (Tabelle) gezeigte Parameter  $F_G$  die Fluenz bei welcher

<sup>56</sup> Die Leistungsverluste durch partielle Reflexion am unbeschichteten Deckglas reichen von 6,5 % im Falle der geringsten bestrahlten Laserfluenz von  $91 \frac{mJ}{cm^2}$  bis hin zu 42,5 % im Falle des kleinsten Strahldurchmessers bzw. einer Laserfluenz von  $1134 \frac{mJ}{cm^2}$ . In Abb. 24 ist damit die effektiv wirksame Laserfluenz aufgetragen.

<sup>57</sup> Für  $F = F_{63\%}$  (resultierend aus  $e^{-1} = 0,37$ ) folgt mit  $\Delta d$  (Änderung der Partikelgröße) gemäß Gleichung 12, dass noch 37 % von  $\Delta d$  bei weiterer Fluenzsteigerung erreichbar sind, womit sich die Partikelgröße bereits um 63 % verändert hat. Folglich wurde der Index mit 63 % beschriftet.

die Größenänderung mittels ADC nicht mehr signifikant nachweisbar ist. Auf die Berechnungsgrundlage und Bedeutung wird im weiteren Verlauf der Diskussion noch näher eingegangen.

Zur Anpassung der Messdaten in Abb. 24 A ist ebenfalls zu erwähnen, dass die Fragmentierungsschwelle  $F_{FS}^{58}$  in Anlehnung an experimentelle Ergebnisse von Werner et al. auf  $F_{FS} = 33 \frac{mJ}{cm^2}$  festgelegt wurde [11 Has]. Werner et al. ermittelten diese Fragmentierungsschwelle dabei durch Fragmentierung von  $55 \text{ nm} \pm 7 \text{ nm}$  großen AuNP in Wasser unter Applikation von ns-Laserpulsen ( $\lambda=532 \text{ nm}$ ) [11 Has]. Vergleichbare Ergebnisse wurden ebenfalls von Pyatenko et al. publiziert<sup>59</sup> [13 Pya]. Ergänzend sei an dieser Stelle erwähnt, dass Rehbock et al. das Regime zwischen  $0 \frac{mJ}{cm^2} - 100 \frac{mJ}{cm^2}$  in einem allgemeinen Review als „Laser-Melting-Regime“ zusammenfassen [14 Reh]. Beim Laserschmelzen wäre jedoch generell ein Anwachsen der Partikelgröße zu erwarten gewesen [14 Reh]. Eine wesentliche Bedingung, welche in diesem Fluenzbereich zwischen dem Auftreten von Laserschmelzprozessen oder Laserfragmentierungsprozessen entscheidet wurde von Tsuji et al. beschrieben. Die Autoren konnten dabei experimentell nachweisen, dass Wachstumsprozesse bei Fluenzen kleiner  $100 \frac{mJ}{cm^2}$  nur dann auftreten, wenn die Nanopartikel als Aggregate vorliegen [13 Tsu]. Im Falle von kolloidal vorliegenden Nanopartikeln sind diese Wachstumsprozesse jedoch gemäß Tsuji et al. aufgrund der kolloidalen Abstoßung (Zetapotential der AuNP) unterdrückt [13 Tsu]. Im Falle von Fluenzen unterhalb von  $F_{FS} = 33 \frac{mJ}{cm^2}$  sind damit im Falle der hier vorliegenden kolloidal stabilen AuNP keine Änderungen der Partikelgröße zu erwarten<sup>60</sup>. Die Fragmentierungsschwelle ist in Abb. 24 A als vertikal gestrichelte Linie eingezeichnet. Die offenen Symbole bei  $33 \frac{mJ}{cm^2}$  entsprechen gemäß den vorangegangenen Ausführungen den approximierten Messergebnissen des unbestrahlten Kolloids (Annahme: noch keine Änderung der Partikelgröße).

In Analogie zur Laserablation zeigt sich in Abb. 24 A, dass unter Verwendung von Aceton statt Wasser, bei gleicher Fluenz kleinere Primärpartikel mit einer Partikelgröße von 4 nm (statt 8 nm im Falle von Wasser) erhalten werden. Vergleichbare Ergebnisse zum Einfluss des Solvens wurden im Falle der Laserablation bereits von Meunier et al. für fs-Laserpulse [12 Boy] bzw. von Cristoforetti et al. im Falle von ns-Laserpulsen beschrieben [12 Chr]. Im Falle der Laserfragmentierung ist dieser Effekt von Giorgetti et al. (ps-Laserpulse) beobachtet worden [12 Gio]. Durch die Betrachtung des PDI in Abb. 24 B kann im Fluenzregime ( $> 90 \frac{mJ}{cm^2}$ ) für beide Medien gezeigt werden, dass innerhalb einer Bestrahlungszeit von 5 Minuten (1750 Pulse pro Partikel) aus einem polydispersen Ausgangskolloid, ein monodisperses Kolloid mit fluenzabhängiger Partikelgröße erhalten wird. Von Monodispersität wird in diesem Zusammenhang gesprochen, wenn der Polydispersitätsindex (PDI) Werte kleiner 0,3 annimmt [DIN 13321]. Basierend auf

<sup>58</sup> Mit dem Begriff „Fragmentierungsschwelle“ ist an dieser Stelle jene Fluenz gemeint, bei welcher die Fragmentierung der AuNP gerade beginnt.

<sup>59</sup> Beginnende Partikelverdampfung bei  $10 \frac{mJ}{cm^2}$  | vollständige Verdampfung eines 50 nm AuNP ab  $50 \frac{mJ}{cm^2}$  [13 Pya]

<sup>60</sup> Es bleibt zu beachten, dass die Fragmentierungsschwelle sowohl von der Partikelgröße als auch dem Fluid selbst abhängt. Baffou et al. konnten in diesem Zusammenhang zeigen, dass die Fluenzschwelle zur resonanten Erzeugung von Dampfblasen um einen 60 nm großen AuNP ein Minimum aufweist, da hierbei ein Optimum zwischen dem volumenbezogenem Absorptionsquerschnitt und des oberflächenbezogenen Wärmeübergangs in die Flüssigkeit besteht [15 Baf]. Unter der Annahme, dass diese Korrelation direkt auf den Heating-Melting-Evaporation Mechanismus übertragbar ist wurde die von Werner et al. ermittelte Fragmentierungsschwelle von  $33 \frac{mJ}{cm^2}$  der AuNP ( $55 \text{ nm} \pm 7 \text{ nm}$ ) als allgemeines Fluenzminimum angenommen [11 Has]. Coulomb-Explosion ist bei der gegebenen Laserfluenz von  $33 \frac{mJ}{cm^2}$  im Zuge der geringen Laserintensität (Pulsdauer 7 ns) im Bereich von  $0,1 \cdot \frac{TW}{m^2}$  (Grenzwert: zwischen  $1,5 \frac{TW}{m^2} - 4 \frac{TW}{m^2}$  [09 Pya]) ausgeschlossen.



diesen Ergebnissen folgt, dass sich die gewählte Fluidförderung im kontinuierlichen Kreislauf allgemein zur Kontrolle der Partikelgröße unter Anpassung der Fluenz eignet. Diese Betriebsart ist in der Literatur noch weitestgehend unbehandelt, ähnelt aber dem typischerweise verwendeten Batchprozess bei konstanter Dispergierung [99 Kod] [09 Pya] [11 Has] bzw. einem Betrieb mit vollständiger Rückvermischung. Der beschriebene Prozess wurde somit als literaturbezogener Ausgangspunkt für die Optimierung des Fragmentierungsprozesses verwendet. Dieser wird im Folgenden zur Produktivitätssteigerung in einen kontinuierlich arbeitenden Prozess überführt. Unter den gegebenen Bedingungen können derzeit lediglich 0,1 g AuNP pro Stunde<sup>61</sup> verarbeitet werden. Um diesen Prozessschritt als Nachbehandlung von zuvor mittels Ablation hergestellten Nanopartikeln wirtschaftlich etablieren zu können, muss die Produktivität also mindestens auf eine Produktivität im Bereich von Gramm pro Stunde erhöht werden [16 Str-I].

Damit eine Optimierung des Prozesses angestrebt werden kann, soll vorab eine Obergrenze der Fluenz ermittelt werden, bei welcher die Änderung der Partikelgröße im Rahmen des statistischen Fehlers der ADC nicht mehr aufgelöst werden kann. Dadurch soll verhindert werden, dass z.B. im Zuge einer kleinen Laserfluenz (hohes Strahlvolumen), die Verweilzeit der Nanopartikel im Laserstrahl und damit die Zahl, an applizierten Pulsen innerhalb eines Durchlaufs unnötig hoch ausfällt. Solche Bedingungen würden zu einer erhöhten Prozesslaufzeit und damit geringeren Produktivität führen. Der statistische Fehler der ADC-Messung konnte mithilfe von drei Messreihen zu je 10 Wiederholungsmessungen (Kolloid aus Abschnitt 6.1) auf  $\Delta d_{ADC} = 1,0 \text{ nm}$  berechnet werden. Aus Gleichung 13 kann damit unter Zuhilfenahme der ermittelten exponentiellen Zusammenhänge eine charakteristische Fluenz berechnet werden, bei welcher eine Erhöhung der Laserfluenz keine statistisch signifikante Größenreduktion mehr bewirkt.

$$F_G = -F_0 \cdot \ln\left(\frac{\Delta d_{ADC}}{A}\right) \quad \text{Gl.} \quad 13$$

Hierbei beschreibt der Parameter A den Vorfaktor aus Gleichung 12 und  $F_G$  die charakteristische Fluenz  $F_G$  bei welcher die Änderung der Partikelgröße gleich dem statistischen Fehler der ADC  $\Delta d_{ADC}$  ausfällt.  $F_G$  ist ebenfalls in der Tabelle in Abb. 24 A sowohl für Wasser als auch Aceton dokumentiert. Im Vergleich zur Fragmentierung in Aceton zeigt sich unter den aktuellen Betriebsbedingungen für Wasser eine etwa um den Faktor 5 größere notwendige Fluenz, um die minimale Partikelgröße zu erreichen. Auf diesen Umstand soll im Verlauf der Diskussion noch näher eingegangen werden.

Um das Optimierungspotential des Prozesses zu ergründen, wurde die bisher verwendete zirkuläre Betriebsweise (welche bezüglich der Rückvermischung einem kontinuierlich gerührtem Batchprozess gleichkommt) durch eine passagenweise Fragmentierung (semikontinuierlich in Anlehnung an Lau et al. [15 Lau]) ersetzt. Das fragmentierte Volumen wird dabei nicht mehr wie bisher mit dem Ausgangsvolumen vereint, sondern in einem separaten Behälter aufgefangen. Der durch diesen Passagenbetrieb erhaltene semikontinuierliche Prozess geht genau dann in eine vollkontinuierliche Betriebsweise über, sobald die Zahl an Passagen auf eine einzelne Passage reduziert werden kann. Dies ist eines der Zwischenziele, um einen Massendurchsatz an Nanopartikeln im Gramm pro Stunde Maßstab zu erreichen. Des Weiteren wird im Vergleich zu Lau et al., bei welchen durch Lichtbrechung und – Streuung am Fallfilm keine vollständige Ausleuchtung gewährleistet werden kann [15 Lau], im hier vorliegenden Fall eine hundertprozentige Ausleuchtung erreicht. Unter Annahme einer idealen Pfropfenströmung (Bodensteinzahl  $\rightarrow \infty$ ), sowie einem Ausleuchtungsgrad von 100%, wird damit im hier vorliegenden Fall jeder Nanopartikel innerhalb einer Passage mit einer definierten Zahl an Pulsen

<sup>61</sup> Der Prozess wurde über 5 Minuten mit 50ml Goldkolloid (170µg/mL) durchgeführt. Dies entspricht 100 mg AuNP pro Stunde.

bestrahlt. Die Energie bzw. Anzahl an Pulsen, welche jedes Volumenelement bzw. jeden Partikel im Volumenelement ( $PPP = \text{Pulse Pro Partikel}$ ) bestrahlt, ist hierbei lediglich von der Verweilzeit im Laserstrahl sowie der Nanopartikel-Massenkonzentration abhängig. Für konstante Strömungsbedingungen und Repetitionsraten des Lasers, erhöht jede zusätzliche Passage die Zahl an eingestrahlten Pulsen pro Partikel ( $PPP$ ) somit um einen konstanten Wert. Zur Berechnung der  $PPP$  wurden die gemessenen, realen Verweilzeiten  $\tau_{real}$  aus Abschnitt 6.1 herangezogen. Da sich diese Verweilzeit der AuNP auf das gesamte Kammervolumen  $V_{Kammer}$  bezieht, wurde eine Umrechnung der Verweilzeit  $\tau_{Laser}$  bezogen auf das vom Laser bestrahlte Teilvolumen  $V_{Laser}$  vorgenommen, wobei  $\tau_{Laser} = \tau_{real} \cdot \frac{V_{Laser}}{V_{Kammer}}$  gilt. Mithilfe der Repetitionsrate des Lasers  $R_{Laser}$  kann die Zahl an Pulsen pro Partikel ( $PPP$ ) durch Multiplikation beider Größen erhalten werden ( $PPP = R_{Laser} \cdot \tau_{Laser}$ ). Aus den Messungen in Abschnitt 6.1 wurde für das Kammerdesign 2 bei einem Volumenstrom von  $\approx 50 \frac{ml}{min}$  eine mittlere Verweilzeit von  $\tau = 1,81 \pm 0,53 s$  ermittelt. Mit dem Verhältnis aus bestrahltem Volumen ( $V_{Laser} = A_{Puls} \cdot d_K = 11,33 mm^2 \cdot 7 mm \approx 80 mm^3$ ) und Kammervolumen ( $V_{Kammer} = \frac{\pi}{4} \cdot (12 mm)^2 \cdot 7 mm \approx 800 mm^3$ ) ergibt sich damit eine  $PPP$ -Zahl von  $\{PPP = \tau \cdot \dot{N}_{Puls} \cdot \frac{V_L}{V_K}\} = 362$ . Die  $PPP$ -Zahl ist hierbei als messspezifische Kenngröße zu bewerten (berechnet mit der gemessenen mittleren Verweilzeit), weshalb diese in den folgenden Darstellungen ebenfalls als fehlerbehaftet dargestellt worden ist. Die Ergebnisse aus der Variation der Passagenzahl sind in Abb. 25 zusammengestellt.

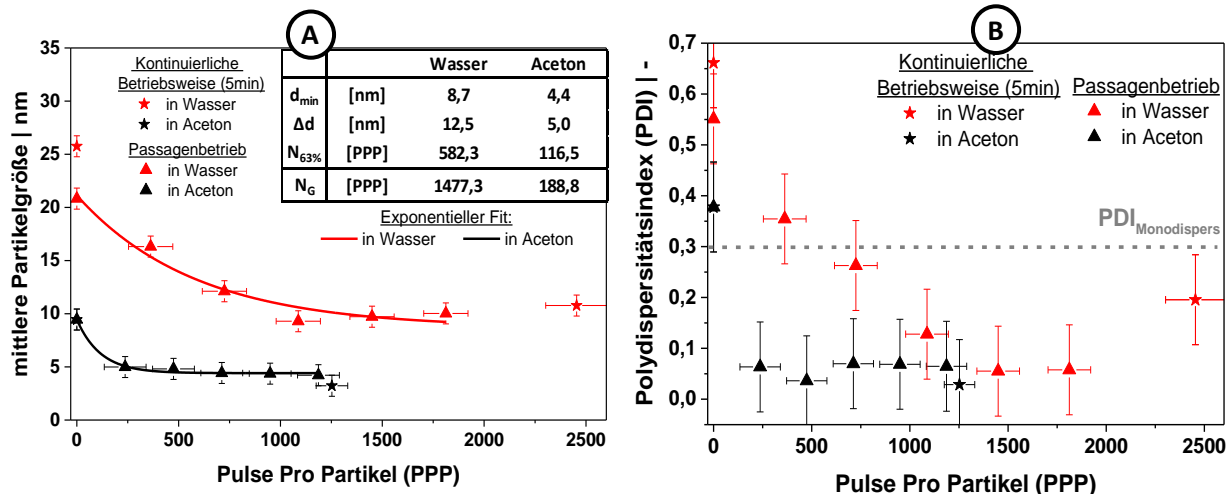


Abb. 25 A: Änderung der mittleren massengewichteten hydrodynamischen Partikelgröße mit zunehmender Zahl an eingestrahlten Pulsen. Die durchgezogene Linie stellt den exponentiellen Fit der Messdaten dar. B: PDI der erhaltenen Partikelgrößenverteilung

Im Falle von Aceton bleibt zu berücksichtigen, dass die Höhe der Flüssigkeitsschicht statt 7 mm nur 5 mm betrug, da auf die Verwendung von Silikondichtungen (je 1 mm dick) verzichtet wurde. Damit wird die Verweilzeit bzw. die Zahl an PPP bei der Bestrahlung von Aceton um den geometrischen Korrekturfaktor  $\frac{5 mm}{7 mm} = 0,71$  vermindert<sup>62</sup>. Entsprechend sind die Datenpunkte auf der Abszisse in Abb. 25 A und B beim Aceton zu kleineren Werten hin verschoben. Den Messpunkten liegen ein Volumenstrom von

<sup>62</sup> Durch die geringere Flüssigkeitsschichtdicke im Falle von Aceton, erhöht sich bei gleichem Volumenstrom die Strömungsgeschwindigkeit bzw. reduziert sich entsprechend die Verweilzeit.

$\dot{V}_{H_2O} = \dot{V}_{Aceton} = 50 \frac{ml}{min}$ , eine Fluenz von  $187 \frac{mJ}{cm^2}$  und eine Partikelkonzentration von  $170 \frac{\mu g}{ml}$  zugrunde. Jeder Punkt auf der Abszisse von Abb. 25 steht für eine Passage. Insgesamt wurde das Kolloid entsprechend in 5 Passagen ( $\cong 5$  Min Gesamtarbeitszeit) fragmentiert.

Gemäß Abb. 25 A konnte analog zur Variation der Fluenz (bei konstanter PPP) auch durch Änderung der Zahl an Pulsen pro Volumenelement bzw. pro Partikel<sup>63</sup> (bei konstanter Laserfluenz) die mittlere Partikelgröße mit zunehmender Zahl an eingestrahlt Pulsen reduziert und kontrolliert werden. In Analogie zu Abb. 24 A sind die Partikelgrößen mittels Gleichung 12 und 13 approximiert worden, wobei in diesem Fall die Fluenz „F“ in beiden Gleichungen durch die Zahl an Pulsen „N“ ersetzt wurde. Folglich beschreibt N63% (in Tabelle in Abb. 25 A) die Zahl an Pulsen, um 63% der Partikelreduktion zu erreichen, während mit NG die Zahl an Pulsen beschrieben wird, bei welcher keine Änderung der Nanopartikelgröße mehr mittels ADC festgestellt werden kann (im Rahmen des Fehlers). In Analogie zu Abb. 24 A ist auch aus Abb. 25 A zu erkennen, dass die AuNP in Aceton (im Vergleich zum wässrigen System) einer stärkeren Fragmentierung unterlaufen ( $N_{G,Aceton} < N_{G,Wasser}$ ). In Bezug auf die Polydispersität folgt entsprechend Abb. 25 B, dass im wässrigen System bei einer einzelnen Passage<sup>64</sup> die Anzahl an Pulsen (362 Pulsen pro Partikel) nicht ausreicht, um das Kolloid bis zum Erreichen der Monodispersität zu fragmentieren. Bei der verwendeten Laserfluenz  $187 \frac{mJ}{cm^2}$  konnte das Monodispersitätskriterium<sup>65</sup> erst nach 2 Passagen (724 Pulse) unterschritten werden. Damit ein monodisperses wässriges Goldkolloid erhalten wird, muss dieses also bei der gewählten Repetitionsrate (2000 Hz), mindestens 0,36 s im Laserstrahl verweilen bzw. mit 724 PPP bestrahlt werden. Damit die Fragmentierung wiederum im Sinne des statistischen Fehlers der ADC-Messung ( $\Delta x \approx 1 \text{ nm}$ ) vollständig ist, muss das wässrige Kolloid entsprechend der in Abb. 25 A ermittelten Exponentialfunktion sogar mit mindestens vier Passagen bzw.  $N_G = 1477$  PPP (siehe Tabelle in Abb. 25 A) bzw. bei einer Verweilzeit von etwa  $\tau_{Strahl} = 0,73 \text{ s}$  bestrahlt werden. Entsprechend kann geschlossen werden, dass unter diesen Bedingungen ( $\dot{V} = 50 \frac{ml}{min}$  | 4 Passagen) ein Massenstrom an Goldkolloid ( $c_{Au} = 170 \frac{\mu g}{ml}$ ) von maximal  $\dot{m}_{Au} = 2,1 \frac{mg}{min} = 0,13 \frac{g}{h}$  möglich wäre. Es zeigt sich damit, dass im Falle des wässrigen Goldkolloides der Massenstrom an AuNP um mehr als das siebenfache ansteigen muss, damit der Massenstrom von  $> 1 \frac{g}{h}$  erreicht wird. Damit sind Maßnahmen zur Verringerung der notwendigen Passagenzahl auf eine Passage sowie der simultanen Vervielfachung des Volumenstroms ohne Änderung der Fragmentierungsgüte erforderlich, um dieses Wirtschaftlichkeitskriterium zu erfüllen<sup>66</sup>. Hierbei sollen überwiegend die kostenneutralen Maßnahmen berücksichtigt werden.

<sup>63</sup> Die AuNP Massenkonzentration betrug konstant für alle Experimente  $170 \mu g/ml$ .

<sup>64</sup> Zahl an Pulsen in Wasser  $PPP_{Wasser} = 362$  bzw. in Aceton  $PPP_{Aceton} = 237$ .

<sup>65</sup> Kriterium für Monodispersität:  $PDI_{Monodispers} = 0,3$

<sup>66</sup> Obwohl der Laser bereits bei der maximalen Pulsenergie betrieben wurde, sei an dieser Stelle angemerkt, dass eine Erhöhung des Volumenstroms bzw. Massendurchsatz um das siebenfache (bei gleicher Konzentration), im einfachsten Falle, durch Verwendung eines Lasers mit 7 facher Pulsenergie und Laserquerschnittsfläche erfolgen kann. Dieses Vorgehen kann dann jedoch nicht den kostenneutralen Maßnahmen zugeordnet werden.

Bei der Bestrahlung von Goldnanopartikeln in Aceton war die Systemgrenze signifikant niedriger und wurde trotz gleicher Partikelkonzentration, bezogen auf das Minimum des PDI (Abb. 25 B), bereits mit einer einzelnen Passage ( $258 \text{ PPP} \rightarrow \tau_{\text{Strahl}} = 0,13 \text{ s}$ ) überschritten. Gemäß der Exponentialfunktionen und dem statistischen Fehler der ADC-Messung  $\Delta X_{\text{ADC}} = 1,0 \text{ nm}$  sind im Fall von Aceton nur 190 PPP notwendig (siehe Tabelle in Abb. 25), um im Rahmen der ADC Messung keine signifikante Änderung der Partikelgröße mehr detektieren zu können. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass im Falle von Aceton eine um 2 mm kleinere Flüssigkeitsschichtdicke experimentell bedingt angewendet wurde. Dies wird jedoch teilweise durch die höhere AuNP-Konzentration in Aceton (161 mg/L) im Vergleich zum Kolloid in Wasser (141 mg/L) kompensiert<sup>67</sup>. Dennoch kann bereits aus der geringeren Zahl an notwendigen Passagen geschlossen werden, dass die Fragmentierung in Aceton mindestens um den Faktor 4 effektiver als die Fragmentierung in Wasser abläuft. Dies deckt sich qualitativ mit den Ergebnissen zum quasi-Batchprozess (5 min zirkulierend) aus dem vorherigen Abschnitt. Dort wurde bei konstanter Zahl an PPP in Aceton eine um den Faktor 5 geringere notwendige Fluenz gefunden, um die minimale Partikelgröße zu generieren. Damit sind bei Verwendung von AuNP in Aceton für die Fragmentierung bereits Massenströme von mindestens  $0,52 \frac{\text{g}}{\text{h}}$  (Faktor 4) möglich<sup>68</sup>.

Bevor verfahrenstechnische Maßnahmen zur Erhöhung des Massendurchsatzes erörtert werden, soll vorab die Ursache zur besseren Fragmentierbarkeit von Goldnanopartikeln im Aceton näher ergründet werden. Dazu wird vorab ein in der Literatur bisher noch unbehandelter Erklärungsansatz vorgestellt. Durch die hier vorliegenden vergrößerten Strahlflächen im Bereich von einigen  $\text{mm}^2$  (bei fokussierten Lasern meist im Bereich von  $10^{-2}$ - $10^{-4} \text{ mm}^2$ ) sowie der Pulsdauer von 7 ns, spielt die Coulomb-Explosion für die hier betrachteten Experimente eine weitestgehend untergeordnete Rolle. Lediglich im Falle der höchsten gewählten Laserfluenz von  $1134 \text{ MJ/cm}^2$  und der AuNP-Teilfraktion mit einer Partikelgröße von  $50 \text{ nm}$ <sup>69</sup> kann der Coulomb-Explosionsmechanismus nicht gänzlich ausgeschlossen werden<sup>70</sup>. Der bei diesen Experimenten überwiegende Fragmentierungsmechanismus ist deshalb durch den „Heating-Melting-Evaporation“ Mechanismus gegeben. Eine Beschreibung der Grundlagen dieses Mechanismus ist in Abschnitt 2.2 sowie in [99 Kod] bzw. einer aufbauenden Veröffentlichung [05 Ins] gegeben. Hierbei werden die AuNP durch den Laserstrahl aufgeschmolzen und anschließend verdampft. Die Kondensation von dabei vorliegendem dampfförmigem Nanopartikelmaterial und die Partikelreifung, ist dabei gemäß einem Schema von Hashimoto und Werner durch die Bildung von Fluid dampfblasen, welche sich um die aufgeheizten Partikel bilden, überlagert [12 Has]. Die Lebensdauer dieser Dampfblase ist wiederum auf wenige Nanosekunden begrenzt [11 Ple]. Dementsprechend ist in Bezug auf die Nukleations- und Reifungskinetik der neu entstehenden Nanopartikel ein Zusammenhang zwischen der Art des Fluides und der Nanopartikel zu erwarten. Die Keimbildungsrate  $J$  von neuen Primärpartikeln in einer Dampfblase, ist neben der Übersättigung wesentlich durch die vorliegende Primärkeimbildungsenergie  $\Delta_{r*} G_K$  bestimmt und kann durch einen Arrheniusansatz gemäß  $J \sim e^{-(\Delta_{r*} G_K)^2}$  beschrieben werden [04 Hof]. Die Keimbildungsenergie  $\Delta_{r*} G_K$  selbst hängt wiederum signifikant von der vorliegenden Grenzflächenspannung  $\gamma$  zwischen Fluid (oder Fluid dampf) und den entstehenden flüssigen Goldkeimen

<sup>67</sup> Gemäß Lambert und Beer ist die optische Weglänge direkt proportional zur Konzentration

<sup>68</sup> Bei 50 W Ausgangslaserleistung (25 mJ und 2000 Hz) und Anwendung von ns-Laserpulsen (7 ns) bei 532 nm.

<sup>69</sup> Der Massenanteil der Fraktion von 45 nm-55 nm im wässrigen Ausgangskolloid beträgt ca. 3,5 % (bzw. 0,6 % im acetonhaltigen AuNP-Ausgangskolloid).

<sup>70</sup> Die Peakleistung bei maximaler Fluenz in Abb. 24 ( $1134 \text{ MJ/cm}^2$ ) beträgt  $1,6 \text{ TW/m}^2$  bzw. für die Bedingungen in Abb. 25 (mit 50 W, 86,4% Transmission am Fenster,  $11,325 \text{ mm}^2$  Strahlfläche also  $186,2 \text{ MJ/cm}^2$ ) ca.  $0,2 \text{ TW/m}^2$ . Die Pulsdauer des Lasers betrug 7 ns. Die Grenzfluenz bei welcher die Coulomb-Explosion unabhängig von der Partikelgröße auftritt, wurde von Pyatenko mit  $4 \text{ TW/m}^2$  angegeben [09 Pya]. Im Falle von 50 nm AuNP kann die Coulomb-Explosion bereits bei  $1,5 \text{ TW/m}^2$  auftreten.

zusammen und ändert sich gemäß  $\Delta_r G_K \sim \gamma^3$  [04 Hof]. Während die Keimgröße, gemäß den in der Literatur beschriebenen Herleitungen [04 Hof], linear mit der Grenzflächenspannung<sup>71</sup> korreliert, ändert sich die Keimbildungsrate der Nanopartikel innerhalb der Dampfblase ( $J_K$ ) mit der Grenzflächenspannung  $\gamma$  also über einen  $e^{-\gamma^6}$  Ansatz<sup>72</sup>. Damit zeigt sich für die Bildungskinetik sowie die Keimgröße eine signifikante Abhängigkeit zur Grenzflächenspannung  $\gamma$ , welche zwischen Fluid und Nanopartikelmaterial existiert [04 Hof]. Leider können für Modellrechnungen in üblichen Tabellenwerken und Veröffentlichungen bisher keine detaillierten Daten zur Grenzflächenspannung zwischen flüssigem (bzw. gasförmigem) Aceton (bzw. Wasser) und flüssigem Gold für die, bei der Fragmentierung vorliegenden, hohen Temperatur (>2970°C) gefunden werden [05 HCP]. Somit sind zur Durchführung von derartigen Rechenansätzen zusätzliche physikochemische Vorarbeiten zur Bestimmung der Grenzflächenspannung  $\gamma$  z.B. von Acetondampf und flüssigem Gold notwendig. Dennoch zeigt sich daran bereits, dass im Rahmen zukünftiger Experimente und Rechnung eine zusätzliche Betrachtung der Grenzflächenspannung zur Erklärung von gefundenen Partikelgrößen, insbesondere bezüglich der Keimbildung sinnvolle Korrelationen schaffen kann. Die Modellierung der Keimbildungskinetik kann anschließend unter Berücksichtigung der Blasendynamik, welche bereits von Plech et al. für das wässrige System mathematisch beschrieben wurde, durchgeführt werden [05 Ple].

Alternative Erklärungsansätze sind bereits weitgehend in der Literatur diskutiert. So untersuchten Giorgetti et al. die Laserablation von Au in Aceton und konnten mittels Mikro-Raman-Spektroskopie die Adsorption von Enolaten an der Goldoberfläche nachweisen [12 Gio]. Enolate können sich dabei im Aceton aufgrund der Keto-Enol-Tautomerie von Aceton z.B. an elektrophilen positiv geladenen Zentren formieren, welche z.B. an der teilweise oxidierten Goldoberfläche ( $\text{Au}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ) vorliegen [14 Mer]. Das Enol adsorbiert über die gebildete Alkoholat-Gruppe auf dem Gold und reichert sich entsprechend an der Oberfläche an [12 Gio]. Dabei kann das geladene Enolat-Anion folglich, analog zu dem bereits bekannten „size-quenching“-Effekt chaotroper Anionen bei AuNP (wie der Halogenidreihe  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ ) [14 Mer] elektrostatisch wirken und damit im Wesentlichen durch elektrostatische Wechselwirkungen die Partikelkoaleszenz unterdrücken. Zusätzlich ist damit neben der verzögerten Koaleszenz ebenfalls eine zu Jendrzej et al. analoge Inhibierung der Nanopartikelreifung zu erwarten [16 Jen]. Ähnliche Ergebnisse werden auch von Cristoforetti et al. für Pd, Pt und Ni berichtet [12 Chr].

Neben der Adsorption von Enolat beschreiben Giorgetti et al. bei der PLAL in Aceton die Entstehung von elementarem Kohlenstoff auf der Nanopartikeloberfläche [12 Gio]. Vergleichbare Ergebnisse werden ebenfalls von Amendola et al. in anderen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran oder Toluol sowie neben AuNP auch für Silbernanopartikel beobachtet [05 Ame] [07 Ame]. Gemäß Giorgetti et al. entsteht eine solche Kohlenstoffhülle als Nebenprodukt einer Photodegradation, insbesondere bei mehrfacher Bestrahlung der Nanopartikel und wirkt, je nach Dicke, ebenfalls sterisch-stabilisierend [12 Gio]. In einer XPS-Messung am fragmentierten und unfragmentierten Kolloid konnten die bereits dokumentierten Beobachtungen auch im hier untersuchten Fall bestätigt werden. Untersuchungen zum XPS-Spektrum (siehe Abb. 72 im Anhang auf Seite 181) zeigen analog zu Berichten von Cristoforetti et al. die Anreicherung von Kohlenstoff (C1s) an der Nanopartikeloberfläche, welche einen deutlichen Anteil an C-O Bindungen am Nanopartikel enthält [12 Chr]. Der Anteil an C-O Bindungen nimmt jedoch im Rahmen des Fragmentierungsschritts signifikant ab, was auf die von Giorgetti et al. berichtete thermisch induzierte Zersetzung von adsorbierten Kohlenstoffspezies während der Fragmentierung hindeutet [12 Gio]. Die C=C Bindung eines eventuell adsorbierten Enol-Moleküls kann im XPS-Spektrum jedoch

<sup>71</sup> zwischen Metaldampf und dampfförmigen Solvenz

<sup>72</sup>  $J \sim e^{-(\Delta_r G_K)^2}$  mit  $\Delta_r G_K \sim \gamma^3$  woraus  $J \sim e^{-\gamma^6}$  folgt

nicht von einer gesättigten C-C-Bindungen unterschieden werden. Entsprechend ist es im XPS-Spektrum nicht möglich zwischen adsorbierten Enolaten und etwaigen, durch Photodegradation entstandenen Reaktionsprodukten zu unterscheiden, welche im Rahmen von Redoxreaktionen während Ablation und Fragmentierung ( $T \gg 1000^\circ\text{C}$ ) entstanden sein können.

Einen alternativen Mechanismus für die erhöhte Stabilität von Kolloiden in primären Alkoholen und Ketonen wurde von Meunier et al. beschrieben [12 Boy]. Diese führten die erhöhte Stabilität der Nanopartikel in primären Alkoholen und Ketonen auf die Polarität des Lösungsmittels zurück. Dabei erfolgt bei einer hohen Polarität des Solvens-Moleküls eine stärkere Abschirmung von elektrostatischen Ladungen am Nanopartikel, womit eine geringere elektrostatische Stabilität der Nanopartikel in Medien hoher Polarität zu erwarten ist [12 Boy]. Meunier et al. war es mit dieser Modellvorstellung möglich, die gemessenen Partikelgrößen in unterschiedlichen Lösungsmitteln systematisch zu beschreiben [12 Boy]. Eine vergleichbare Korrelation konnte auch mit den Ergebnissen in Abschnitt 6.1 gefunden werden und wird dort näher diskutiert. Ein komplettes Bild zur ganzheitlichen Beschreibung der bevorzugten Fragmentierbarkeit der AuNP in Aceton (verglichen zu Wasser) ergibt vermutlich erst die kombinierte Betrachtung an physikochemischen Nukleations-, Moleküladsorptions- und Degradationsprozessen. Durch die gegebenen Beispiele sollte jedoch bereits an dieser Stelle deutlich geworden sein, dass die intensive Wechselwirkung zwischen AuNP und Solvens-Molekül eine der Schlüsselrollen bei der Nanopartikelentstehung und -stabilisierung und damit der Fragmentierbarkeit einnimmt.

Zusammenfassend wurde in diesem Abschnitt gezeigt, dass die Fragmentierung von AuNP in einer Passage, mit dem bisherigen Versuchsaufbau, nur im Falle der Fragmentierung der AuNP in Aceton annähernd möglich ist. Insbesondere beim wässrigen System ist eine weitere Optimierung der Fragmentierungsparameter, wie Partikelkonzentration, Laserfluenz, Repititionsrate und Volumenstrom notwendig, um eine effiziente Fragmentierung in einer Passage, mit Massenströmen im Bereich Gramm pro Stunde zu erreichen. Bisher konnte beim wässrigen AuNP-System lediglich ein Massendurchsatz von  $0,1 - 0,15 \frac{\text{g}}{\text{h}}$  realisiert werden. Aufgrund der Verwendung von Kammer 2 wurde jedoch bisher ebenfalls noch kein vollständiger Kolloidausleuchtungsgrad bei der Fragmentierung realisiert. Vor diesem Hintergrund wird deshalb im folgenden Abschnitt der Einfluss des Ausleuchtungsgrads auf den maximal erzielbaren Massendurchsatz näher behandelt. Im Anschluss daran ist anhand von Simulationsrechnungen eine Optimierung von Fragmentierungsparametern wie Laserfluenz, Partikelkonzentration und Fluidführung durchführbar.

### 6.2.2. Einfluss des Ausleuchtungsgrades auf die Fragmentierungseffizienz

Damit eine vollständige Fragmentierung in einer Passage ermöglicht werden kann, muss eine Kurzschlussströmung des Kolloids vorbei am bestrahlten Bereich ausgeschlossen werden. Somit muss durch den Versuchsaufbau eine hundertprozentige flächige Kolloidausleuchtung gewährleistet werden. Im Falle der im vorherigen Abschnitt verwendeten Kammer 2 ist diese vollständige Ausleuchtung jedoch abhängig von der Breite des Laserstrahls nicht gegeben (siehe Abb. 26 A und B). Eine Berechnung des Ausleuchtungsgrads kann hierbei aus dem Verhältnis der Breite des Laserstrahls  $d_{\text{Laser}}$  zur Breite des Strömungskanal  $d_{\text{Ström}}$  erfolgen (siehe Abb. 26 A). Beim Kammerdesign 2 wird in Anlehnung an das abgeschätzte Strömungsprofil aus Abb. 21 B angenommen, dass die Breite des Strömungskanal nicht der Kammerbreite selbst (Durchmesser 12 mm), sondern der Breite der Austrittsöffnungen entspricht (4 mm). Dadurch soll berücksichtigt werden, dass Kolloid, welches in den Randbereichen bzw. Totzonen von Kammer 2 strömt (siehe Abb. 26 A), die Kammer erst nach erneuter Zirkulation verlassen kann und somit

notwendiger Weise den Laserstrahl im Zentrum nochmals durchlaufen muss. Deshalb ist dieser Randbereich zur Betrachtung der Ausleuchtung nicht relevant. Kolloid welches wiederum den zentralen Bereich von Kammer 2 durchläuft, wird sofort ausgetragen, weshalb diese Zone den wesentlichen Bereich zur Berechnung des Ausleuchtungsgrades in Kammer 2 darstellt (siehe Abb. 26 A). Für die kleinste betrachtete Fluenz (größte Fläche des Laserstrahls) wurde rechnerisch ein Ausleuchtungsgrad von über 100 % ermittelt, da der Laserstrahl hierbei breit genug ist, um ebenfalls in die Randbereiche von Kammer 2 zu reichen. Entsprechend Abb. 26 B zeigt sich jedoch, dass durch die Steigerung der Fluenz im Zuge der Strahlverkleinerung mittels eines Teleskopsetups der Ausleuchtungsgrad signifikant absinkt. Damit sind beim Kammerdesign 2, im Falle hoher Fluenzen (kleiner Strahldurchmesser), Kurzschlussströme und somit erhöhte notwendige Passagenzahlen zu erwarten. Dies könnte zusätzlich den in Abb. 24 A gezeigten, geringen Anstieg der Partikelgröße bei der Fragmentierung von AuNP in Wasser erklären, welcher bei der maximalen Fluenz ( $1000 \text{ mJ/cm}^2$ ) auftrat. Im Vergleich zum vorangehenden Abschnitt 6.2.1 ist zu berücksichtigen, dass sich bei der Durchführung dieser Versuche die Laserleistung, bedingt durch Störungen im Laserkristall, von 50 W auf ca. 43 W reduziert hatte.

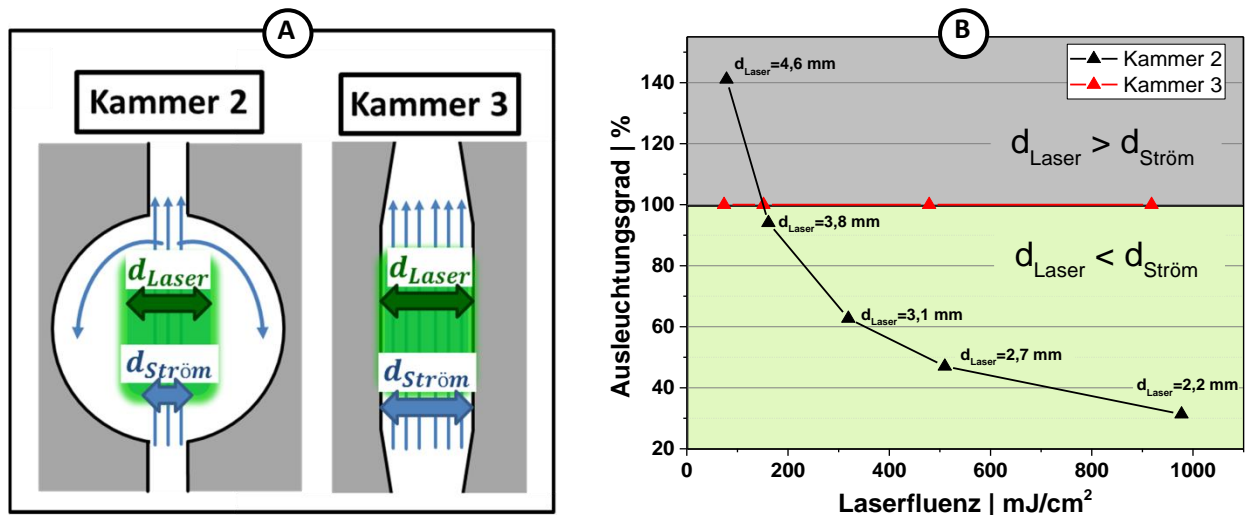


Abb. 26 A: Skizze zur Verdeutlichung der Berechnung des Ausleuchtungsgrads in Kammer 2 und 3 unter Verwendung der Breite des Strömungskanals  $d_{\text{Ström}} = 4 \text{ mm}$ . B: Ausleuchtungsgrad von Kammer 2 und Kammer 3 unter Variation der Laserfluenz durch Anpassung des Laserstrahldurchmessers.

Um die vollständige Kolloidausleuchtung zu gewährleisten, wurde das im Abschnitt 6.1 eingeführte Kammerdesign 3 verwendet. Ein wesentlicher Vorteil von diesem Design besteht neben dem optimierten Strömungsprofil in der eigentlichen Kammerform. Aufgrund des konischen Einlaufbereichs ist es möglich die Kammerbreite an die Breite des Laserstrahls anzupassen, ohne dabei die Strömungsbedingungen wesentlich zu verändern. Die Anpassung der Kammerbreite erfolgte unter Zuhilfenahme eines 3D Druckers, womit je nach gewählter Laserstrahlbreite ein passendes Kammerelement ausgedruckt werden konnte. Wird entsprechend die Laserfluenz, wie bereits im vorherigen Abschnitt 6.2.1 dargestellt, durch Variation des Laserstrahldurchmessers verändert, wurde das Kammerelement (gemäß Kammerdesign 3) mit einem baugleichen Element ausgetauscht. Das entsprechende neue Element wies dann eine Kammerbreite auf, welche dem Laserstrahldurchmesser entsprach. Folglich konnten sowohl ein Ausleuchtungsgrad von 100%, als auch vergleichbare Strömungszustände sichergestellt werden (siehe Abb. 26 A und B).

Um den Einfluss des Ausleuchtungsgrades auf die resultierende Partikelgröße experimentell zu erfassen, erfolgte ein Vergleich der Fragmentierungseffizienz in Kammer 2 und 3 unter vergleichbaren Fragmentierungsbedingungen. Analog zum vorherigen Abschnitt wurde dazu die Änderung der Partikelgröße während der Fragmentierung als Bezugsgröße herangezogen. Die Fragmentierung erfolgte bei diesen Versuchen in Aceton, um mit Blick auf die in Abschnitt 7.3 präsentierten Ergebnisse (Abscheidung der AuNP aus überkritischen Medien) möglichst kleine AuNP zu generieren.

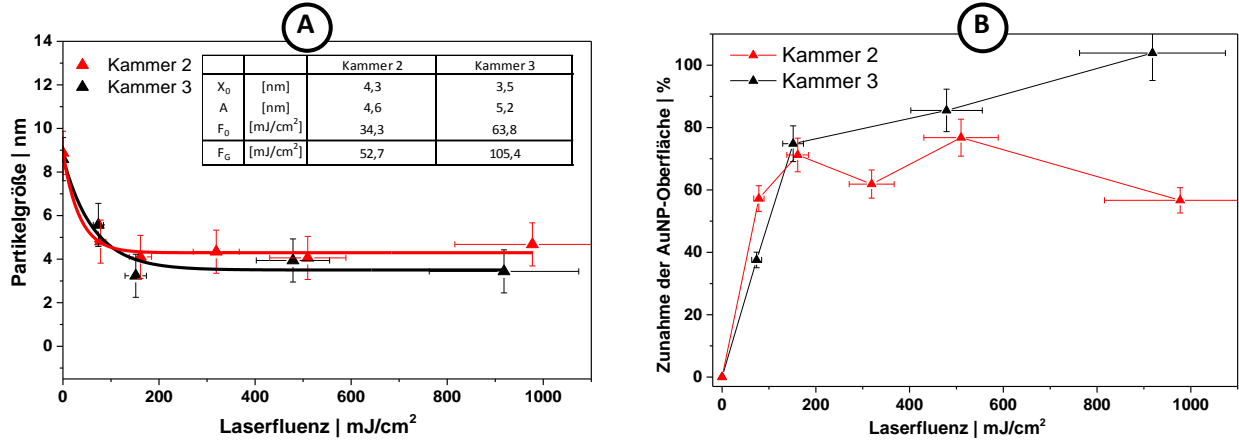


Abb. 27 A: Mittlere Partikelgröße von Goldnanopartikeln in Aceton, nach Fragmentierung in Kammer 2 (Rot) bzw. Kammer 3 (Schwarz). Ergebnisse des exponentiellen Fits sind als Tabelle gezeigt. B: Änderung der Nanopartikeloberfläche für die betrachteten Kammerdesigns.

Die Ergebnisse zum Vergleich beider Designs sind in Abb. 27 A gezeigt. Die darin für Kammer 2 dargestellten Ergebnisse sind im Unterschied zu Abb. 25 zur besseren Vergleichbarkeit zu Kammer 3 mit einem neuen Kolloid wiederholt worden. Anhand der Ergebnisse des exponentiellen Fits zeigt sich, dass die minimale Partikelgröße  $x_c$ , unter Verwendung von Kammer 3 (im Vergleich zu Kammer 2) von  $x_{c,Kammer\ 2} = 4,3\text{ nm}$  auf  $x_{c,Kammer\ 3} = 3,5\text{ nm}$  gesenkt werden konnte. Im Rahmen einer konservativen Fehlerabschätzung basierend auf dem bereits im Abschnitt 6.2.1 angeführten Messfehlers der ADC-Messung von 1,0 nm, ist diese Änderung jedoch als statistisch nicht signifikant zu bewerten. Dabei bleibt jedoch zu beachten, dass dieser absolute Fehler anhand von Kolloiden bestimmt wurde, welche eine Partikelgröße von 10-20 nm (relativer Fehler von 1-2%) aufwiesen. Natürlicherweise steigt der relative Fehler mit sinkender gemessener Partikelgröße und konstant angenommenem absoluten Fehler gemäß einer  $\frac{1}{x}$  Funktion potentiell an. Um Effekt nicht durch eine zu konservative Fehlerbetrachtung auszuschließen, wurde zusätzlich die spezifische Oberfläche als zweite charakteristische Größe der Nanopartikel mit einbezogen. Diese kann mittels Gleichung 15 (siehe Seite 77) direkt aus der massengewichteten Partikelgrößenverteilung berechnet werden und berücksichtigt damit das gesamte vorliegende Partikelkollektiv. Der Anhand von Wiederholungsmessungen berechnete absolute statistische Fehler<sup>73</sup> beträgt  $\Delta S = 0,54 \frac{m^2}{g}$ . Zur Normierung der Änderung der spezifischen Oberfläche durch die Fragmentierung, wurde mithilfe der spezifischen Oberfläche des Ausgangskolloids, der relative Oberflächenzuwachs berechnet ( $\frac{S_{Frag}-S_0}{S_0} \cdot 100\%$ ) und in Abb. 27 B aufgetragen. Der Messfehler des relativen Oberflächenzuwachses ergab sich aus Berechnungen zur Fehlerfortpflanzung.

<sup>73</sup> Wurde aus den gleichen Wiederholungsmessungen wie der Fehler  $\Delta d = 1\text{ nm}$  berechnet



Anhand der in Abb. 27 B dargestellten Ergebnisse deutet sich insbesondere bei hohen Fluenzen ein zunehmender Unterschied in der Fragmentierungseffizienz von Kammer 2 und 3 an. Bei der Fragmentierungskammer 2 ist im Bereich der vollständigen Ausleuchtung ein zunehmend größerer Anstieg der Oberfläche festzustellen, welcher jedoch ab einer Fluenz von  $\approx 300 \frac{mJ}{cm^2}$  mit sinkendem Ausleuchtungsgrad <90% in ein Plateau mit abnehmender Tendenz übergeht. Andererseits werden bei Kammer 3, welche einen konstanten Ausleuchtungsgrad aufweist, trotz eines experimentell bedingten etwa 7% kleineren Laserenergieeintrages<sup>74</sup>, kontinuierlich ansteigende relative Zuwächse der spezifischen Partikeloberfläche beobachtet. Neben der für Kammer 3 kleineren axialen Rückvermischung, scheint diese Beobachtung aufgrund der weitestgehend konstanten laminaren Strömungsbedingungen<sup>75</sup> auf den optimierten Ausleuchtungsgrad des Kolloides und die damit einhergehende homogenere Fragmentierung zurückzuführen sein.

Der Ausleuchtungsgrad spielt demnach für das Up-Scaling der Fragmentierungen eine wesentliche Rolle und sollte zu effizienten Fragmentierung immer 100 % betragen. Dies kann für das eingeführte Kammerdesign 3 durch Anpassung der Kammerbreite mittels 3D-Druck erfolgreich gewährleistet werden. Die Ergebnisse der Fragmentierung in Kammer 3 bieten somit eine optimale Referenz, um die im Folgenden durchgeführte Simulation zu verifizieren, ohne im Rahmen der Simulation unterschiedliche Grade an Ausleuchtung berücksichtigen zu müssen.

### 6.2.3. Konzept der Simulation von Fragmentierungsprozessen

Als Ausgangspunkt für die Simulation wurde als wesentlicher bei der Optimierung des Fragmentierungsprozesses noch unbehandelter Aspekt die Variation der Nanopartikelkonzentration näher betrachtet. Die Relevanz der Fluidkonzentration besteht in dem hohen, für die bisher verwendete Kolloid-Konzentration ( $170 \frac{\mu g}{ml}$ ) und Flüssigkeitsschichtdicke (7mm)<sup>76</sup>, zu erwartenden Fluenzgradienten. Hierbei werden Änderungen der Flüssigkeitsschichtdicke sowie Kolloidkonzentration gemäß dem Zusammenhang von Lambert-Beer als äquivalent bzw. gleichbedeutend betrachtet. Da die Variation der Kolloidkonzentration im Bereich von 170 mg/L bis 7 mg/L jedoch keinen Einfluss auf die Strömungsbedingungen verursacht, wird im folgenden Schritt eine Optimierung der Fragmentierung basierend auf der Kolloidkonzentration vorgenommen.

<sup>74</sup> Die Laserleistung war bei den Experimenten mit Kammer 3 im Vergleich zu Kammer 2 aufgrund von Defekten im Laserkristall um 7 % reduziert.

<sup>75</sup> Für Kammer 3 gilt  $Re < 230$  für alle verwendeten Abmessungen der Kammerelemente bei  $50 \frac{ml}{min}$

<sup>76</sup> entspricht einer Materialstärke der Fragmentierungskammer von 5 mm zuzüglich zweier 1 mm dicker Dichtungen, welche auf jeder Seite der Kammer angebracht sind

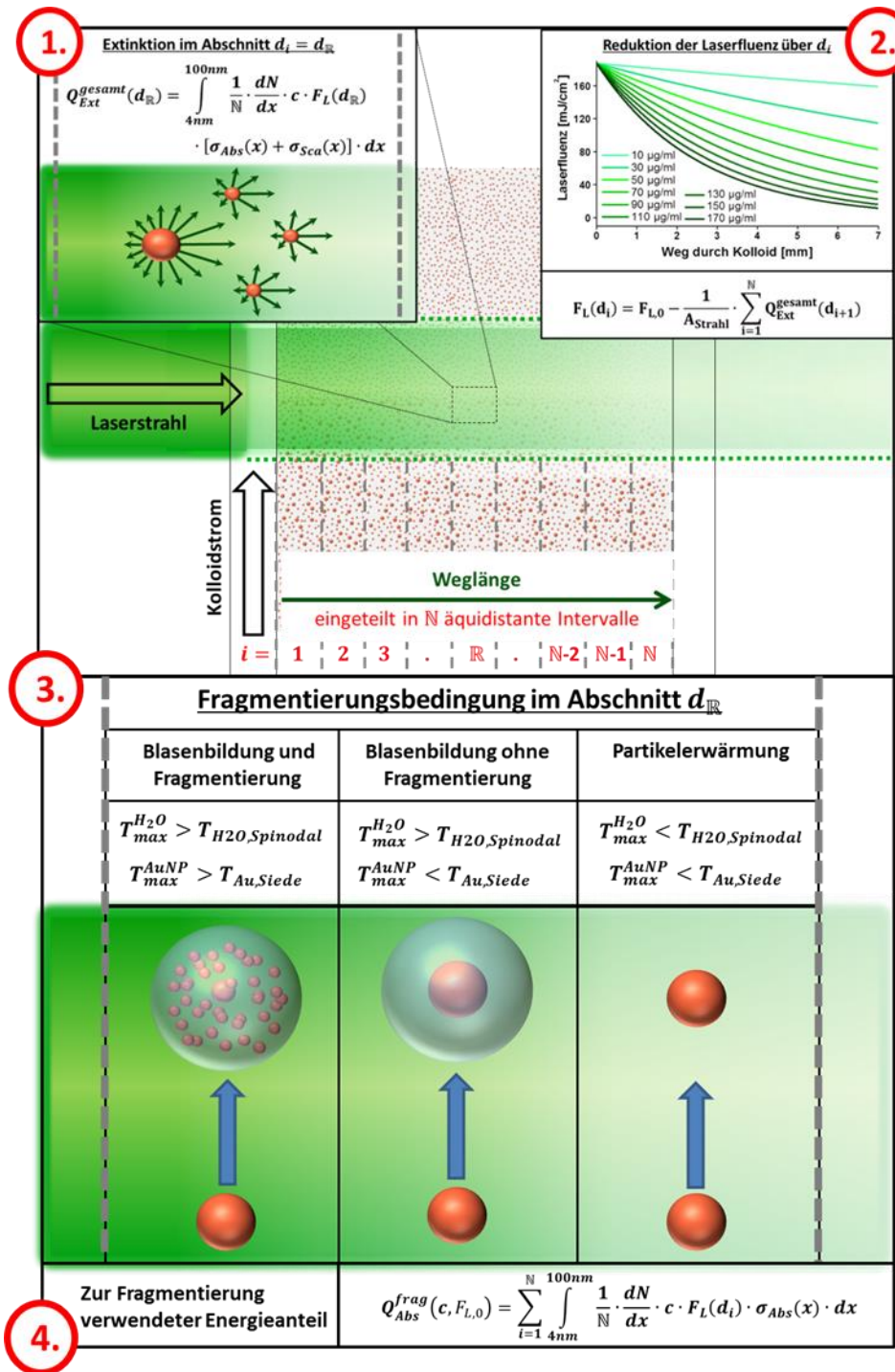


Abb. 28 Übersicht über das prinzipielle Vorgehen bei der Modellierung des Fragmentierungsvorgangs. Schritt 1 umfasst die Simulation der Streuung und Absorption im Abschnitt  $d_i$ . Im Schritt 2 wird ausgehend der Ergebnisse aus Schritt 1 die Änderung der Laserfluenz entlang des Laserstrahls berechnet. Schritt 3 beinhaltet die Ermittlung des Fragmentierungskriteriums für alle Partikelgrößen und Abschnitte  $d_i$ . Im finalen Schritt 4 wird abschließend unter Berücksichtigung des Kriteriums aus Schritt 3 die gesamte Energie bestimmt, welche zur Fragmentierung beigetragen hat.

Wie in Abb. 28-2 skizziert, werden Kolloidschichten, welche an der Austrittsseite des Laserstrahls durch die Fragmentierungskammer strömen, aufgrund von Streuung und Absorption an vorherigen Kolloidschichten, durch eine signifikant geringere Fluenz bestrahlt. Selbst wenn eine hundertprozentige zweidimensionale KolloidAusleuchtung gewährleistet ist, wird damit der dreidimensionale Ausleutungsgrad, bezogen auf die eingestrahlte Fluenz durch den Fluenzgradienten verschlechtert. Entsprechend werden jene hinteren Kolloidschichten am Austrittsbereich des Lasers, abhängig von der dort ankommenden Fluenz, nicht bzw. nur teilweise fragmentiert (z.B. nur Nanopartikel >20nm). Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass bei Unterschreitung der Schwellfluenz Schmelz- und Wachstumsprozesse von Partikelaggregaten auftreten [14 Has-II] [13 Tsu] [16 Sha].

Zur vollständigen Fragmentierung des gesamten Kolloides wird entsprechend eine hohe Passagenzahl benötigt. Sollen die Passagenzahl und somit die Prozesszeit minimiert werden, müssen, wie bereits vorab angedeutet, entweder die Partikelkonzentration  $c_{Au}$  und / oder die Kammerdicke  $d_K$  verkleinert werden (siehe Abb. 28-2). Hierbei bleibt zu beachten, dass als wirtschaftliche Randbedingung jedoch gelten muss, dass sich der Massendurchsatz an Nanopartikeln (in Gramm pro Stunde) durch diese Maßnahme nicht verkleinern darf. Um einen konstanten Massendurchsatz gewährleisten zu können, muss damit in beiden Fällen (also entweder  $c_{Au} \downarrow$  oder  $d_K \downarrow$ ) die Strömungsgeschwindigkeit  $w_{Au}$  ansteigen (da  $\dot{m} = w_{Au} \cdot c_{Au} \cdot (b_K \cdot d_K)$  gilt). Bei gleicher Repititionsrate bedeutet eine steigende Strömungsgeschwindigkeit wiederum eine Reduktion der Zahl an Pulsen pro Partikel und folglich eine Senkung des Fragmentierungsgrades je Passage. Gleiches gilt bei Erhöhung der Fluenz durch Verkleinerung des Laserstrahldurchmessers (Kammerbreite), wodurch die Kammerabmessungen reduziert und folglich die Strömungsgeschwindigkeit (unter Annahme eines konstanten Massendurchsatzes an AuNP) ebenfalls zunehmen muss. Um diese Interaktion der verschiedenen Parameter (Fluenz, Strömungsgeschwindigkeit und Fragmentierungsgrad) näher zu beleuchten und Optimierungspotentiale aufzudecken, wurde der Fragmentierungsprozess umfassend in Anlehnung an praktische Kenngrößen<sup>77</sup> modelliert. Ziel der Simulation ist es, für diesen Versuchsaufbau optimale Betriebsparameter wie z.B. Kolloidkonzentration, Volumenstrom und Fluenz unter den gewählten Betriebsbedingungen (7 ns Pulse mit 532 nm Wellenlänge, 25 mJ Laserpulse und lateralem Flat-Top-Strahlprofil) und Berücksichtigung von geometrischen Randbedingungen<sup>78</sup> zu erarbeiten. Als Sekundärziel sollen Schwachstellen im Kammerdesign aufgedeckt werden, um das Optimierungspotential des Prozesses zu beschreiben.

Das Modell selbst basiert auf einer Abhängigkeit der aus der Laserbestrahlung resultierenden Nanopartikeltemperatur von der Laserwellenlänge, Pulsdauer, Fluenz und Partikelgröße. Diese kann durch eine Kombination aus Mie-Theorie und anschließender Lösung der lateralen und zeitlichen Änderung der Wärmebilanz eines Nanopartikels berechnet werden. Ein kompaktes Modell sowie ein zugehöriges Matlab-Skript zur Berechnung der resultierenden Partikeltemperatur konnte der Veröffentlichung von Baffou et al. entnommen werden [15 Baf]. Die Ergebnisse und weitere Erläuterungen dazu sind im Anhang ab Seite 182 zusammengefasst. „Plasmon Bleaching“-Effekte<sup>79</sup>, wie sie von Hashimoto et al. beschrieben werden, wurden bei diesem Modell zur Reduzierung der Komplexität vernachlässigt [14 Has-II]. Anhand der berechneten partikelgrößen- und fluenzabhängigen Temperaturerhöhung konnte im Rahmen der Modellierung unter Anwendung des „Two Temperature

<sup>77</sup> Statt der wissenschaftlichen Betrachtung von nur einer Partikelgröße, erfolgte die Simulation unter Berücksichtigung der realen Partikelgrößenverteilung

<sup>78</sup> Beispiel: Eine Verringerung der Kammerbreite bedeutet bei gleichbleibendem Volumenstrom die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit, womit die PPP-Zahl sinkt und mehr Passagen notwendig werden.

<sup>79</sup> Durch Temperaturerhöhung des AuNP bzw. Entstehung einer Gasblase um den AuNP verminderter Absorptionsquerschnitt

*Models*“ nach Koda et al. für eine reale Partikelgrößenverteilung (bzw. jede einzelne Partikelfraktion), die Größenreduktion der Primärpartikel sowie die Nukleation von neuen Primärpartikeln aus verdampftem Material berechnet werden. Dies geschah dabei auf Basis der maximalen Partikeltemperaturerhöhung, wobei die temporale Änderung der Partikeltemperatur beim Verdampfungsmechanismus unberücksichtigt bleibt.

Die Abschätzung der Menge an hierbei verdampfendem Material, erfolgt anhand von Gleichung 40 (siehe Anhang Seite 184), wobei die Exzessenergie  $Q_{ex}$ , welche zur vollständigen oder teilweise Verdampfung des Nanopartikels zur Verfügung steht, durch folgende Gleichung berechnet wurde.

$$Q_{ex} = \frac{\pi}{6} \cdot d_{Au}^3 \cdot \rho_{Au} \cdot c_{Au} \cdot (T_0 + \Delta T_{max} - T_{Siede}) \quad \text{Gl. 14}$$

$\Delta T_{max}$  beschreibt hierbei die aus der Simulation nach Baffou et al. berechnete maximale Temperatur (-erhöhung) der bestrahlten AuNP,  $T_0$  die Ausgangstemperatur und  $T_{Siede}$  die Siedetemperatur von Gold bei 1 bar Umgebungsdruck. Eine genauere Vorhersage zur Zahl an verdampfenden Atomen, wird von Hashimoto et al. auf Basis des zeitlichen Temperaturverlaufs mithilfe der Kelvin-Gleichung beschrieben [14 Has-I]. Dieser Ansatz wurde zur weiteren Vereinfachung des Modells an dieser Stelle ebenfalls unberücksichtigt gelassen, womit die vorliegende Simulation unter ausschließlicher Betrachtung der maximalen AuNP-Temperatur eine Best-Case-Simulation darstellt.

Die Menge an verdampfenden Gold Atomen  $m_{Au,verd}$ , wurde anschließend anhand der ermittelten Exzessenergie  $Q_{ex}$  und der spezifischen Verdampfungswärme von Gold gemäß  $Q_{verd} = \Delta H_{verd,Au} \cdot m_{Au,verd} = Q_{ex}$  berechnet. Um aus der Menge an gasförmigen Goldatomen eine neu gebildete Partikelfraktion zu bestimmen, ist eine aus drei ADC- sowie TEM-Untersuchungen, empirisch ermittelte Partikelgrößenverteilung verwendet worden, welche von bereits fragmentierten Kolloiden bestimmt wurde. Die Verteilung ist mittels Peaktrennung in eine Primärpartikel- und eine Sekundärpartikelmode aufgeteilt worden. Die kleinere Primärpartikelmode wurde anschließend den (aus dem Verdampfungsprozess) resultierenden Nanopartikeln zugeordnet, während die größeren Sekundärpartikel als Rückstände einer unvollständigen Verdampfung betrachtet wurden. Die aus der unvollständigen Verdampfung resultierenden Sekundärpartikel wurden dabei ebenfalls in der Literatur sowohl experimentell [12 Has] [14 Has-I] [99 Kod] als auch modellierend beschrieben [12 Sha] [16 Sha]. Dieser Schritt war notwendig, da bisher keine einheitlichen Modelle zur Nukleationskinetik der gasförmigen Au-Atome nach der Laser-Fragmentierung in der Literatur beschrieben sind. In einer Modellierung des Verdampfungsmechanismus durch Shafeev et al. berechnen die Autoren das resultierende Nanopartikelvolumen durch einen Ansatz, welcher auf dem Gesetz von Gay-Lussac<sup>80</sup> basiert [12 Sha]. Hierbei mussten das initiale Volumen eines Keims ebenfalls festgelegt werden, ohne auf eine theoretische Grundlage zurückgreifen zu können [12 Sha]. Folglich sind zur Beschreibung der Nukleationskinetik noch weitere grundlegende Untersuchungen notwendig. Eine detaillierte bebilderte Zusammenfassung sowie verwendete Formeln des gesamten zu Grunde liegenden Modells, sind ergänzend im Anhang ab Seite 182 gegeben.

Mit dieser Modellrechnung war es möglich für eine realistische Ausgangspartikelgrößenverteilung die resultierende Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von Laserpulsdauer, -Pulszahl, Laserfluenz und der Partikelkonzentration unter realistischen Bedingungen vorauszuberechnen und somit optimale

<sup>80</sup> Zur Beschreibung der Keimgröße in Abhängigkeit von der Nanopartikeltemperatur wählten die Shafeev et al. den Ansatz  $V_{Fragment} = V_{Keim} \cdot \left( \frac{T_{NP}}{T_0=300K} \right)$  mit  $V_{Keim} = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^3$  [12 Sha]

Betriebsparameter zu ermitteln. Hierzu werden in den folgenden zwei Unterkapiteln, die folgenden Einflüsse auf die notwendige PPP – Zahl, bzw. dem maximalen Massendurchsatz im Vordergrund stehen:

- Strömungsbedingungen in der Fragmentierungskammer (Abschnitt 6.2.4)
- Partikelkonzentration und Laserfluenz unter Änderung der Strahlfläche bzw. Kammerbreite (Abschnitt 6.2.5)

#### 6.2.4. Einfluss von Strömungsbedingungen und Rückvermischung auf die Fragmentierungseffizienz

Zur Verifizierung des Modells ist in Abb. 30 ein Vergleich von simulierten und unter vergleichbaren Ablationsbedingungen experimentell ermittelten Partikelgrößenverteilung gezeigt. Hierbei wurden sowohl experimentell als auch in der Simulation folgende Parameter berücksichtigt.

- Variation der Partikelkonzentrationen im Bereich von  $15 \frac{mg}{L} - 150 \frac{mg}{L}$
- Die Laserfluenz beträgt  $600 \frac{mJ}{cm^2}$  wobei ein 3 mm breiter Laserstrahl verwendet wurde
- Zur Wahrung einer vollständigen Ausleuchtung ist die Fragmentierungskammer mit einem 3 mm breiten Strömungskanal im 3D Druck ausgestattet worden
- das Design des Strömungskanals entsprach dem Design 3 (Fluidschichtdicke 7 mm)
- Verwendung eines Volumenstroms von  $50 \frac{ml}{min}$  in einer einzelnen Passage (48 PPP)
- Messung der Partikelgrößenverteilung durch ADC sowie durch TEM (nach Trägerung eines Aliquots des fragmentierten Kolloides direkt nach der Fragmentierung in einer Suspension aus P25 (TiO<sub>2</sub>) mit einer Massenbeladung von 10 wt% zum Ausschluss von Wachstumsprozessen [16 Jen])

Aus der Simulation konnten die resultierenden Partikelgrößenverteilungen kontinuierlich bei unterschiedlichen Pulszahlen und Graden an radialer Rückvermischung zwischen zwei Laserpulsen entnommen werden. Der Begriff „radiale Rückvermischung“ soll hierbei die diffusions- oder konvektionsgetriebene Neuverteilung der fragmentierten Partikel in Richtung der Kammerdicke bzw. des Fluenzgradienten des Laserstrahls umschreiben. Das Konzept ähnelt damit der zur Mischzeitzeitcharakterisierung von Mikroreaktoren häufig verwendeten Fourierzahl (Fo) [05 Emi] bzw. der bereits im Abschnitt 6.1 verwendeten Bodensteinzahl (bei makroskopischen Reaktoren / Strömungen). Der Zusammenhang zwischen diesen Beiden Kennzahlen ist hierbei durch  $Bo \approx 50 \cdot Fo$  gegeben [05 Emi]. Im Falle vollständiger Rückvermischung ( $Bo$  bzw.  $Fo \rightarrow 0$ ) wird damit die Wahrscheinlichkeit, dass ein AuNP bei vielen aufeinanderfolgenden Laserpulsen sowohl die maximale Laserfluenz auf der Eintrittsseite des Laserstrahls, als auch die minimale Laserfluenz auf der Austrittsseite oder deren Zwischenstufen erfährt, für alle AuNP gleich groß (siehe Abb. 29). Der Einfluss des Fluenzgradienten wird in diesem Falle minimal, während bei gleicher Verweilzeit die Fragmentierungseffizienz entsprechend maximiert wird (relevant wenn  $PPP > 1$ ). Sind derartige Rückvermischungseffekte wiederum ausgeschlossen, z.B. im Falle einer idealen Pfropfenströmung ( $Bo$  bzw.  $Fo \rightarrow \infty$ ), liegt ein anderer Extremfall vor, welcher hier als vollständige Segregation bezeichnet wird (siehe Abb. 29 B). Anschaulich gesprochen würde bei vollständiger Segregation eine Partikelverteilung auf der Rückseite der Fragmentierungskammer immer mit der geringsten Laserfluenz<sup>81</sup> bestrahlt werden,

<sup>81</sup> Im Zuge der Energieabsorption aller vom Laser vorher durchlaufenen Partikelschichten – analog zu Lambert Beer

während die Partikelfraktion auf der Eintrittsseite immer mit der maximalen Laserfluenz beaufschlagt würde. Damit kann im Falle von vollständiger Segregation, aufgrund des in Abb. 28 ② gezeigten Fluenzgradienten, in einer Passage, selbst bei unendlich vielen Laserpulsen keine vollständige Fragmentierung des Kolloides erfolgen<sup>82</sup>. Dementsprechend ist im Falle der vollständigen Segregation die Fragmentierungseffizienz minimal jedoch nicht null. Das Konzept und der Begriff („radiale Rückvermischung“) ist nach aktuellem Stand und umfassender Recherche für die Laserfragmentierung im Durchfluss in der Literatur noch nicht angewendet worden. Alternative Bezeichnungen wurden nicht gefunden, weshalb der Begriff an dieser Stelle neu eingeführt wurde. Als Triebkraft des Partikeltransports zwischen zwei aufeinanderfolgenden Laserpulsen können sowohl Turbulenzen als auch diffusive Vorgänge angeführt werden.

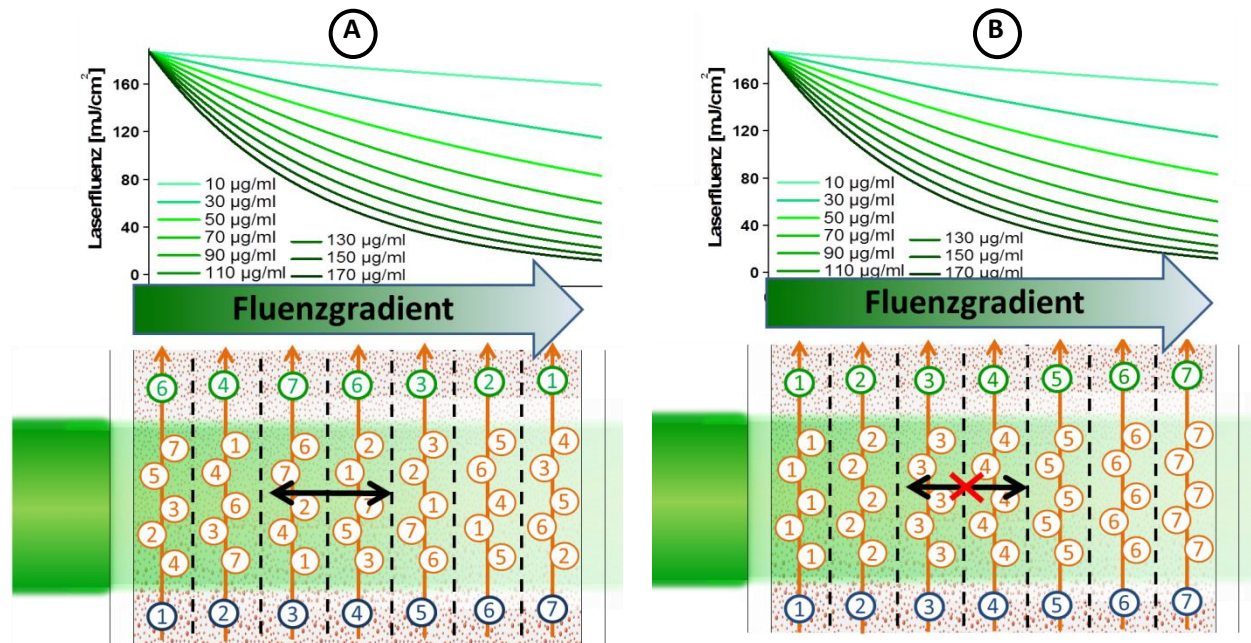


Abb. 29 Konzept der A: vollständigen Rückvermischung in Richtung des Fluenzgradienten; B: vollständigen Segregation der einzelnen strömenden Volumenelemente. Die Zahlen sollen die jeweilige Ursprungsvolumenfraktion darstellen.

Die mittlere ideale Verweilzeit des Kolloids im Laserstrahl, welche zur Simulation herangezogen wird, beträgt für die vorliegende Strahlfläche von  $2,83 \text{ mm}^2$  und der Kammerdicke (7 mm) sowie beim gewählten Volumenstrom ( $50 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ )  $\tau_{ideal} = 23,7 \text{ ms}$ . Die Strahlfläche ist hierbei aus Messergebnissen eines Strahlprofilmessgerätes ermittelt worden, wobei alle Ergebnisse mit Intensitäten von  $\frac{1}{e^2} \cdot I_{max}$  berücksichtigt wurden. Die Messung am Rohstrahl ergab dabei  $11,32 \text{ mm}^2$  und wurde basierend auf der gewählten Fokussierung (Halbierung des Durchmessers  $\rightarrow$  ein Viertel der Fläche) in die vorherrschende Strahlfläche umgerechnet. Mit der Verweilzeit der Partikel im Laserstrahl  $\tau_{ideal} = 23,7 \text{ ms}$  werden die Partikel bei einer Repetitionsrate von 2000 Hz entsprechend durch eine PPP Zahl von rund 48 PPP bestrahlt.

<sup>82</sup> Vollständig beschreibt hier die minimale Partikelgröße, welche bei initialer Laserfluenz zu erwarten wäre



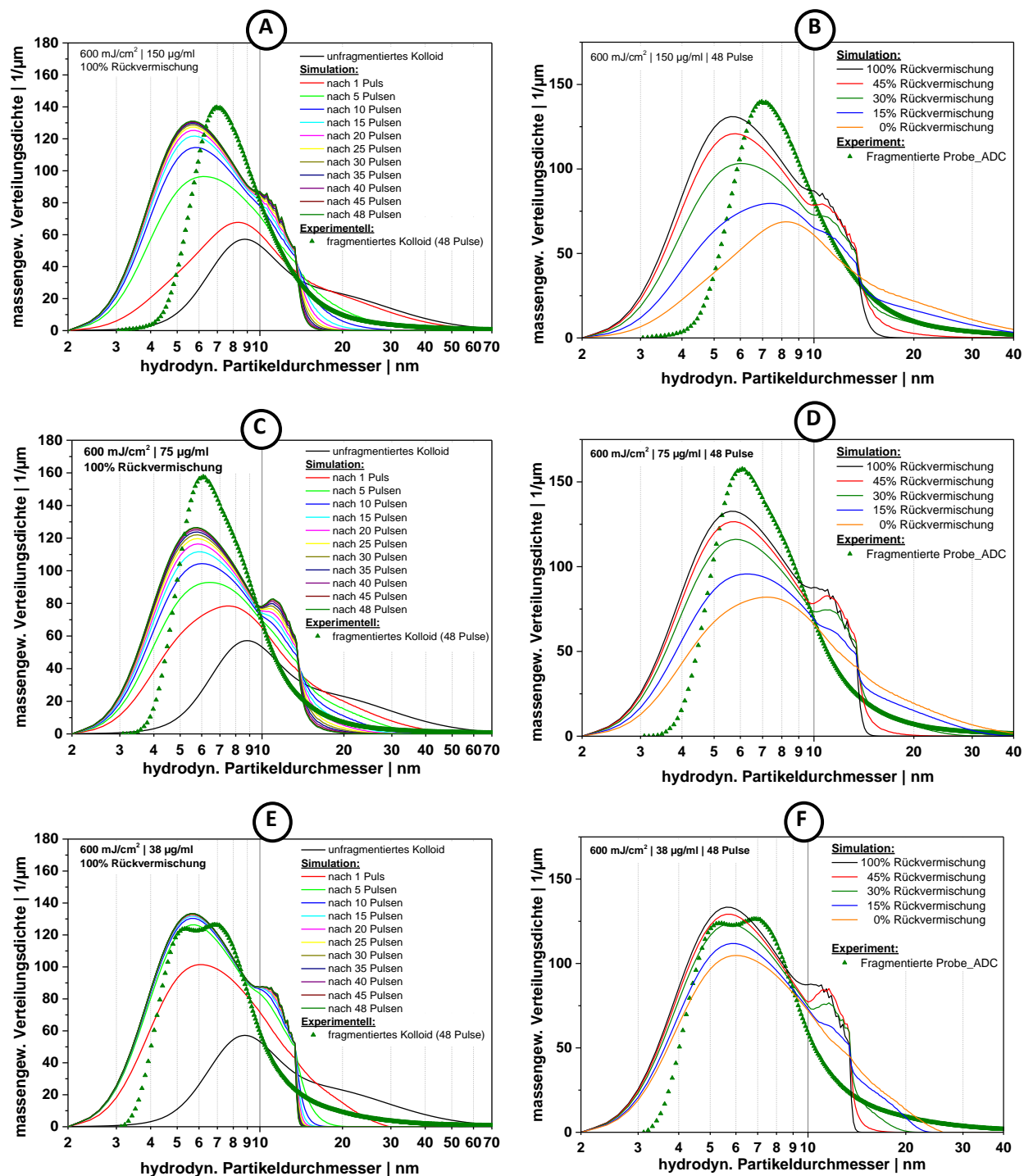


Abb. 30 Vergleich zwischen simulierten AuNP Größenverteilungen (Linie) und Messdaten (grüne Dreiecke) nach Fragmentierung im wässrigen System. Die linke Spalte enthält die Ergebnisse der Simulation der Partikelgrößenverteilung nach einer verschiedenen Zahl an Pulsen unter Annahme vollständiger Rückvermischung mit einer Partikelkonzentration von A: 150μg/mL; C: 75μg/mL; E: 38μg/mL. In der rechten Spalte sind die Ergebnisse für 48 Pulse und verschiedene Rückvermischungen bei Partikelkonzentrationen von B: 150μg/mL; D: 75μg/mL; F: 38μg/mL dargestellt.

Wie aus Abb. 30 A, C und E zu erkennen ist, stimmen die mittels ADC experimentell gefundenen Partikelgrößenverteilungen (48 PPP) und die simulierten Partikelgrößenverteilungen (bei 48 PPP) besonders gut bei geringen Partikelkonzentrationen überein. Hierbei wird für eine Partikelgröße von 15 nm in den Ergebnissen der Simulation ein „Cut Off“<sup>83</sup> beobachtet. Bei der gewählten Laserfluenz ( $600 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ ) können hierbei AuNP kleiner als 15 nm nicht mehr bis zur Verdampfungstemperatur aufgeheizt werden. Entsprechend Gleichung 14 (Seite 71) folgt für Partikel kleiner 15 nm, dass  $T_0 + \Delta T_{\text{max}} < T_{\text{Siede}}$  gilt, womit eine negative Exzessenergie  $Q_{\text{ex}}$  und entsprechend eine Größenänderung gleich Null resultiert. Die an den „Cut Off“ anschließende „Schulter“, im Bereich von 10 nm – 15 nm ist wiederum die Konsequenz von unvollständig verdampften Partikeln mit Partikelgrößen kleiner 15 nm, welche durch Folgepulse (aufgrund des zuvor genannten „Cut Off“) nicht vollständig weiter fragmentiert wurden. Dass diese Effekte innerhalb der experimentellen Daten nicht beobachtet werden, könnte entweder auf eine unzureichende Auflösung der ADC-Messung oder das Fragmentierungskriterium der Simulation ( $T_0 + \Delta T_{\text{max}} \geq T_{\text{Siede}}$ ) selbst zurückzuführen sein. Dieses Kriterium sieht Fragmentierungsprozesse bei Nanopartikeltemperaturen unterhalb der Siedetemperatur nicht vor, welche jedoch vereinzelt in der Literatur berichtet werden, jedoch ohne dafür einen detaillierten Mechanismus (z.B. „coulomb explosion“ durch ps oder fs-Pulse) als Ursache zu benennen [05 Ins] (ps-Pulse) [14 Gor] (fs-Pulse).

Im Falle von höheren Konzentrationen (z.B.  $150 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ ) werden durch die Simulation im Vergleich zum Experiment geringere Partikelgrößen vorhergesagt. Die experimentell in Abb. 30 ermittelten AuNP Durchmesser von 7-8 nm (Laserfluenz  $\approx 600 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ ) stimmen dabei mit den Ergebnissen aus den vorherigen Kapiteln überein (siehe Abb. 24 A auf Seite 58). Hierbei ist zu berücksichtigen, dass für die in Abb. 30 A, C und E gezeigten Simulationsergebnisse eine vollständige radiale Rückvermischung angenommen wurde. Entsprechend den Ausführungen aus Abschnitt 6.1, dem abgeschätzten Strömungsprofil in Abb. 21 C und der vorliegenden Reynoldszahl ( $Re \approx 120$ <sup>84</sup>), ist für die Fragmentierungskammer 3 jedoch ein weitestgehend laminares Strömungsprofil zu erwarten. Zusammen mit der Bodensteinzahl von etwa  $Bo = 4$ <sup>85</sup> bzw.  $Fo \approx 4/50 = 0,08$  wird damit eine überwiegend segregierte Fluidströmung auftreten (geringe axiale sowie radiale Rückvermischung). Dementsprechend ist die Annahme einer vollständigen Rückvermischung für die reale Fragmentierungskammer nicht gegeben. Die dennoch vorliegende sehr gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment bei geringen Konzentrationen in Abb. 30 C, E ist wiederum darauf zurückzuführen, dass der Grad der Rückvermischung bei geringen Konzentrationen kaum noch einen Einfluss ausübt<sup>86</sup>. Dies ist durch den bei kleinen AuNP-Konzentrationen niedrigen Fluenzgradienten zu erklären. Mit abnehmendem Gradienten der Laserfluenz steigt gleichzeitig der dreidimensionale Ausleuchtungsgrad, womit die Bestrahlung der AuNP entlang der Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls homogen stattfindet. Entsprechend ist der Einfluss von Partikelaustausch-prozessen entlang der Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls marginal.

<sup>83</sup> Vorliegende Grenzpartikelgröße für die gewählte Fluenz bei denen die Partikel gerade noch bis zur Verdampfungstemperatur erwärmt werden können

<sup>84</sup> Bei 50 ml/min, der Anströmfläche von  $2,8 \text{ mm}^2$  ( $7 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ ) und der Kammerdicke von 4 mm in Wasser

<sup>85</sup> siehe Kammer 3 in Abb. 20 auf Seite 49 bei  $\dot{V} = 50 \text{ ml/min}$

<sup>86</sup> Da somit der Fluenzgradient vernachlässigbar klein wird, womit die Nanopartikel homogen bestrahlt werden



Um dennoch die Ergebnisse bei hohen Partikelkonzentrationen durch die Simulation abbilden zu können, wurden zusätzlich zu den beiden zuvor genannten Grenzfällen<sup>87</sup>, Zwischenstufen der Rückvermischung (z.B. 30 % Rückvermischung) eingeführt, welche eine Teilvermischung zwischen jedem Laserpuls zulassen. Eine Rückvermischung von 30 % bedeutet hierbei, dass die Reichweite mit der sich Nanopartikel aus einem Volumenelement, in der Zeit zwischen zwei Laserpulsen, mit anderen Elementen vermischen können, genau 30 % der Kammerdicke beträgt. Die Ergebnisse sind in Abb. 30 B; D und E bei 48 PPP (entspricht dem Experiment) und verschiedenen Rückvermischungsgraden dargestellt. Bei einer hohen Partikelkonzentration von 150 µg/mL zeigt sich somit in Abb. 30 B dass das experimentell ermittelte Maximum der Partikelgrößenverteilung qualitativ am besten mit der simulierten Partikelgrößenverteilung bei 0% bis 15% Rückvermischung übereinstimmt. Bereits angedeutet gleicht die Strömung folglich einer segregierten ( $Fo \approx 0,08$ ) laminaren ( $Re \approx 120$ ) Strömung, welche nur einen langsamen diffusiven Materialaustausch zwischen den Strömungsschichten zulässt. Im Falle von abfallender Kolloidkonzentration (Abb. 30 D und F) verliert sich der Einfluss des Rückvermischungsgrades zunehmend, was (wie bereits vorab beschrieben) auf den sinkenden Fluenzgradienten und damit geringen Einfluss der Strömungsverhältnisse auf die Fragmentierungseffizienz zurückzuführen ist.

Äquivalente Erkenntnisse liefert eine Gegenüberstellung der anzahlgewichteten Ergebnisse der Simulation mit Partikelgrößenverteilungen, welche aus den TEM-Analysen ermittelt wurden (siehe Abb. 79 B-D im Anhang auf Seite 191). Zugrunde liegende repräsentative TEM-Aufnahmen der AuNP, welche direkt nach der Fragmentierung an  $TiO_2$  adsorbiert<sup>88</sup> wurden, sind in Abb. 80 gezeigt. Hierbei sind jeweils mindestens 500 Partikel je Datensatz vermessen worden. Im Vergleich mit zugehörigen anzahlgewichteten hydrodynamischen Partikelgrößen (ADC) zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der TEM-Ergebnisse mit den aus der Simulation stammenden Verteilungen. Die Partikelgrößen, welche mittels ADC gemessen wurden, sind zu ca. 0,5 nm größeren Partikeldurchmessern hin verschoben. Dies erklärt sich über das Messprinzip der ADC-Messung, mit welcher der hydrodynamische Partikeldurchmesser ermittelt wird. Andererseits werden im Rahmen der Simulation die Partikel wiederum als harte sphärische Partikel behandelt (äquivalent zum TEM). Aus dem Vergleich von Simulation und TEM-Analyse in Abb. 79 B-D kann damit gefolgert werden, dass die in Abb. 30 A-F scheinbar beobachtete Überbewertung der Partikelfraktion im Bereich von 2 - 4 nm auf die ADC-Messung zurückzuführen ist. Folglich werden bei der ADC-Messung, basierend auf der unteren Detektionsgrenze (5 nm laut Hersteller), Partikel kleiner als 5 nm unterproportional detektiert<sup>89</sup>, womit die Simulation die realen Partikelgrößenverteilungen gut beschreiben.

Um die Ergebnisse der Simulation übersichtlicher darzustellen und mit experimentellen Ergebnissen vergleichen zu können, wurde auf die Auftragung einzelner Partikelgrößenverteilungen (wie in Abb. 30) im Folgenden verzichtet. Stattdessen ist aus der massengewichteten Größenverteilung  $\frac{dm}{dx}$ , mittels Gleichung 15, die spezifische Oberfläche der Nanopartikel berechnet worden, nachdem  $\frac{dm}{dx}$  zuvor auf die gesamte Nanopartikelmasse normiert wurde.

<sup>87</sup> vollständige Rückvermischung und vollständige Segregation – vergleiche Abb. 28 im Anhang auf Seite 69

<sup>88</sup> Die Adsorption fand zur Unterdrückung von Reifungsprozessen statt [16 Jen] [14 Maf].

<sup>89</sup> Dies ist auf das Messprinzip zurückzuführen, wobei die Kolloiddetektion auf der Ermittlung des Streusignals (aus der Extinktion) beruht, welches für Partikel <5 nm aufgrund der Proportionalität  $C_{streu} \sim d^{-6}$  [12 Hashimoto] stark abnimmt, womit die Detektionsgrenze derartig kleiner AuNP stark abnimmt

$$S_{NP} = \frac{6}{\rho_{NP}} \cdot \frac{\int_{d_0}^{d_1} \frac{1}{x} \cdot \left(\frac{dm}{dx}\right) \cdot \delta x}{\int_{d_0}^{d_1} \left(\frac{dm}{dx}\right) \cdot dx}$$

Gl. 15

In Abb. 31 A sind die aus der Simulation berechneten spezifischen Nanopartikeloberflächen für unterschiedliche Fluenzen und Konzentrationen im Falle der Extremfälle von vollständiger Rückvermischung bzw. Segregation gezeigt. Zusätzlich dazu wurden Ergebnisse, welche bereits in Abschnitt 6.2.1 (Abb. 24 A) diskutiert worden, eingezeichnet. Diese waren bei einer Konzentration von 170 µg/mL mit unterschiedlichen Fluenzen im kontinuierlich gepumpten Kreislauf über 5 min in Kammer 2 aufgenommen worden. Dies gleicht damit wiederum dem Grenzfall der vollständigen Rückvermischung, jedoch bei unvollständiger Ausleuchtung (da dort Kammer 2 verwendet worden war). Aus Abb. 31 A ist eine deutliche Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse und der Simulation im Falle vollständiger Rückvermischung und hohem Ausleuchtungsgrad (geringe Laserfluenz - vergleiche Abb. 26 B auf Seite 66) zu erkennen. Wie zu erwarten, zeigt sich in Abb. 31 A, dass mit zunehmender angewendeter Fluenz die spezifische Oberfläche der Nanopartikel vervielfacht werden kann. Der im Experiment beobachtete Abfall in der spezifischen Oberfläche, welcher bei hohen Fluenzen auftritt, hängt wie in Abschnitt 6.2.1 angeführt, mit dem sinkenden Ausleuchtungsgrad in Kammer 2 zusammen. Im Falle eines hohen Ausleuchtungsgrads können durch die Simulation die experimentellen Ergebnisse gut vorausberechnet werden.

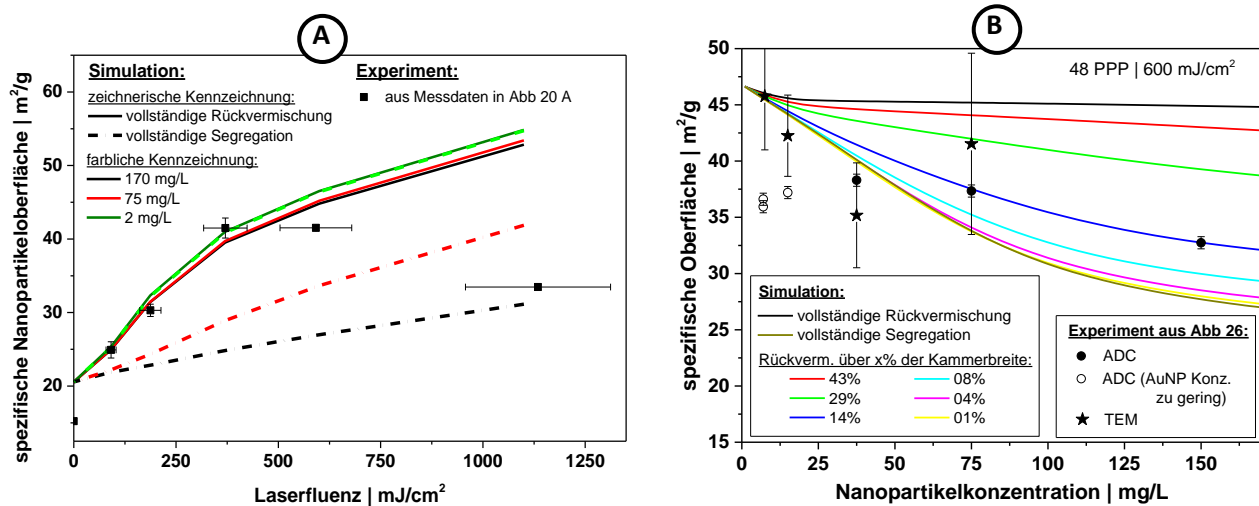


Abb. 31 Vergleich von Simulation und Experiment für verschiedene Grade an radialer Rückvermischung unter A: Variation der Laserfluenz; B: der Nanopartikelkonzentration.

In Abb. 31 B sind entsprechend die experimentell für Kammer 3 mittels ADC und TEM bestimmten Partikelgrößenverteilungen für eine einzelne Passage welche bereits in Bezug auf Abb. 30 B-D diskutiert wurden eingezeichnet und erneut mit der Simulation verglichen worden. Auch hier zeigt sich wie bereits vorab ausführlich beschrieben, dass der Einfluss der radialen Rückvermischung für geringe AuNP Konzentrationen durch den geringen Fluenzgradienten vernachlässigbar klein wird (Vergleiche Abb. 28-2). Bei sehr kleinen Konzentrationen (kleiner 25  $\frac{mg}{L}$ ) lieferte die ADC-Messung keine belastbaren Ergebnisse, welche sich entsprechend Abb. 31 B (offene Symbole), signifikant von den TEM-Ergebnissen sowie den Simulationsergebnissen unterscheiden. Dies ist maßgeblich dem optischen Messprinzip der

ADC geschuldet, welches gerade bei verbreiterten Partikelgrößenverteilungen erhöhte Bestimmungsgrenzen<sup>90</sup> erwarten lässt<sup>91</sup>.

Für erhöhte AuNP Konzentration  $> 50 \frac{mJ}{cm^2}$  deutet ein Vergleich der Messdaten mit dem Modell darauf hin, dass in der Fragmentierungskammer eine radiale Rückvermischung von 14 % - 30 % vorherrscht.

Noch deutlicher zeigt sich dieser Einfluss des Rückvermischungsgrades (entlang des Fluenzgradienten) bzw. der Strömungsverhältnisse beim Vergleich zwischen Simulation und Experiment unter Variation der Pulse pro Partikel (PPP). Dazu wurde bei festgelegter AuNP-Konzentration ( $75 \frac{mg}{L}$ ) bei Kammer 3 der Volumenstrom im Bereich von  $25 \frac{ml}{min} - 200 \frac{ml}{min}$  variiert. Die Fluenz betrug weiterhin  $600 \frac{mJ}{cm^2}$ . Die Ergebnisse sind in Abb. 32 A zusammengefasst.

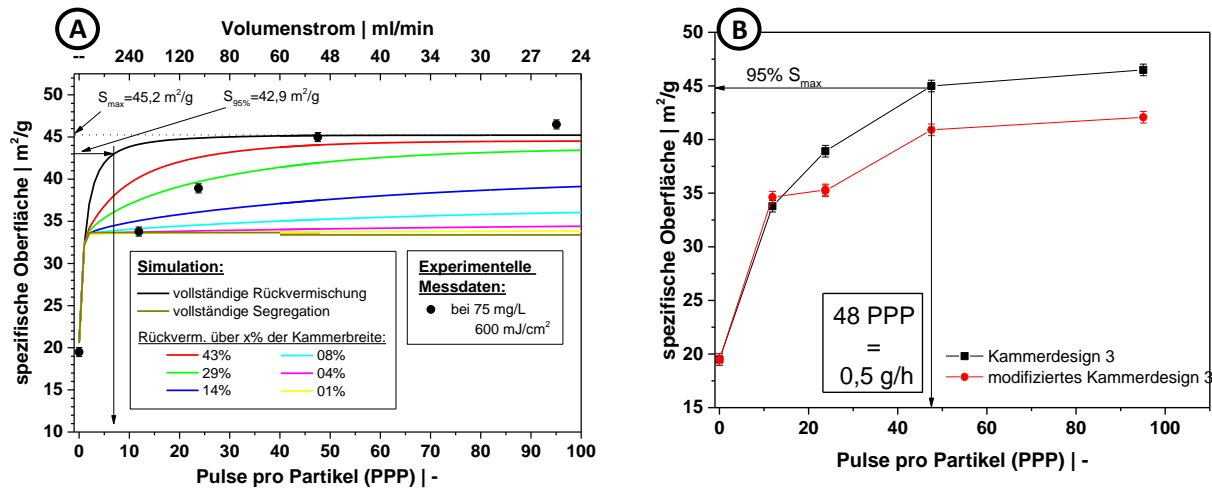


Abb. 32 A: Änderung des Grades der radialen Rückvermischung in Kammer 3 bei  $600 \frac{mJ}{cm^2}$  und einer AuNP-Konzentration von  $75 \frac{mg}{L}$  unter Variation des Volumenstroms im Bereich von  $25 \frac{ml}{min} - 200 \frac{ml}{min}$  ermittelt. B: Vergleich der Leistungsfähigkeit von Kammerdesign 3 mit und ohne Modifikation.

Daraus geht hervor, dass bei niedrigen Volumenströmen (hohe PPP-Zahl) die Fragmentierung aufgrund der höheren Verweilzeit eher einer vollständigen Rückvermischung gleicht. Dies war auch zu erwarten, da (nanopartikelanzahl-) konzentrationsgetriebene Diffusionsprozesse durch die hohe PPP-Zahl mehr Zeit besitzen, um eine Rückvermischung zu bewirken. Somit steigt die Wahrscheinlichkeit, dass Partikel in Bereichen geringer Laserfluenz zu Bereichen hoher Laserfluenz diffundieren können, bevor der Ablationsbereich verlassen wird. Folglich resultiert eine homogenere Bestrahlung. Im Falle hoher Volumenströme von  $200 \frac{ml}{min}$  bzw. 11 PPP gleicht die Fragmentierung wiederum eher einer Fragmentierung bei vollständiger Segregation. Hierbei ist durch das Kammerdesign die Ausbildung eines wirbelfreien laminaren Strömungsprofils begünstigt<sup>92</sup>. Da mit steigender Strömungsgeschwindigkeit die Verweilzeit  $\tau_{Verweil}$  reduziert wird (sinkende PPP-Zahl), während die Diffusionsgeschwindigkeit (bzw. die

<sup>90</sup> Bestimmungsgrenze = minimal Messbare Konzentration

<sup>91</sup> Durch zeitlich verzögerte Detektion jeder einzelnen Fraktion, ist die effektive, während der Messung vorliegende Konzentration, insbesondere bei polydispersen Verteilungsfunktionen, geringer

<sup>92</sup>  $Re < 666$  für  $\dot{V} < 200 \frac{ml}{min}$  und einem hydraulischen Durchmesser von  $d_h = \frac{2 \cdot 3 mm \cdot 7 mm}{3 mm + 7 mm} = 4,2 mm$ . Das Konzept des hydraulischen Durchmessers entstammt [05 Boh].

Diffusionszeit  $\tau_{Diffusion}$ ) konstant bleibt, muss folglich die Fourier-Zahl gemäß  $Fo = \frac{\tau_{Verweil}}{\tau_{Diffusion}}$  [05 Emi] abnehmen ( $Fo \rightarrow 0$ ), womit das Fragmentierungsergebnis bei diesen Bedingungen zunehmend dem Zustand der vollständigen Segregation. Damit kann geschlussfolgert werden, dass eine Steigerung des Kolloiddurchsatzes bei gleichbleibendem Fragmentierungsgrad (hohe spez. Oberfläche) nur dann effektiv möglich ist, wenn das Kammerdesign mit steigendem Volumenstrom zusätzlich zur diffusionsgetriebenen radialen Rückvermischung eine Konvektionskomponente entlang der Laserstrahlachse erzeugt. Folglich muss die Fragmentierungskammer im Vergleich zur Ablationskammer in Abschnitt 6.1 so konzipiert werden, dass diese eine Turbulenz entlang des Fluenzgradienten erzeugt (siehe Skizze in Abb. 81 A im Anhang auf Seite 193).

Um aus den Simulationsergebnissen einen maximalen Massendurchsatz abschätzen zu können, ist in Abb. 32 A als Grenzwert für eine vollständige Fragmentierung, das Erreichen von 95 % der maximal möglichen spez. Oberfläche (horizontaler Pfeil) festgelegt worden. Die maximal mögliche spezifische Oberfläche wurde vorher aus den Ergebnissen bei hoher Zahl an PPP in Abb. 32 A ermittelt. Im Falle einer auf die vollständige Rückvermischung optimierten Kammer, wäre dieses Ergebnis entsprechend Abb. 32 A theoretisch mit nur etwa 7 Laserpulsen pro Partikel erreichbar. Entsprechend könnte damit ein effektiver maximaler Volumenstrom von ca.  $350 \frac{ml}{min}$  eingestellt werden, welcher bei gegebener Partikelkonzentration von  $75 \frac{mg}{L}$  einen effektiven Partikeldurchsatz von  $1,5 \frac{g}{h}$  ermöglichen würde. Entsprechend Abb. 32 B werden für die gegebene Fragmentierungskammer unter Berücksichtigung des Kriteriums (95 %  $S_{max}$ ) bisher jedoch nur  $0,5 \frac{g}{h}$  erreicht. Durch eine Optimierung der Rückvermischung wäre unter den gewählten Bedingungen (Konzentration und Laserfluenz) also eine Steigerung des Durchsatzes um den Faktor drei denkbar. Die Größenordnung von Gramm (Nanopartikel) pro Stunde ist, wie bereits in Abschnitt 6.1 beschrieben, für die Laserablation von großem wirtschaftlichem Interesse. Diese muss somit auch für die „Downstream“-Fragmentierung erreicht werden, um bei der Nachbestrahlung von hergestellten Partikeln einen möglichen Bottleneck vermeiden.

Um eine derartige Optimierung des Strömungsprofils hin zu einer gesteigerten radialen Rückvermischung zu verwirklichen, wurde das Kammerdesign wie anhand des Schemas in Abb. 81 A (Anhang) gezeigt, durch einen zusätzlichen Steg erweitert. Dieser soll analog zur umströmten Kugel, einen Wirbelschweif (entlang der Strahlachse) erzeugen, um allgemein die Rückvermischung (radial und axial) durch gesteigerte Turbulenz zu erhöhen. Die Ergebnisse der Versuche mit dem modifizierten Kammerdesign sind im Vergleich zum Originaldesign von Kammer 3 in Abb. 32 B gezeigt. Hierbei zeigte sich jedoch, dass die vorgenommene Modifikation nicht den gewünschten Erfolg brachte, wobei die Ursache dafür höchst wahrscheinlich nicht der Vorhersage, sondern einem Teilverschluss von Ein- bzw. Auslauf beim Zusammenbau (Also einem Designfehler) zuzuschreiben ist. Dieser wurde nachträglich beim Zerlegen der Kammer beobachtet. Der Teilverschluss kam zustande, da die Kammer nicht aus einem festen Metall (z.B. Aluminium) sondern aus verformbarem Polyamid im 3D-Drucker hergestellt wurde. Aufgrund der baulich bedingten geringen Wanddicke und hohen Flexibilität des Polyamidmaterials, kam es im Bereich des eingeführten Steges beim Zusammenbau der Kammer, unter dem zur Abdichtung notwendigen Druck, zur Verformung der Wandung. Hierdurch wurden Teile des Ein- bzw. Auslaufs wie Abb. 81 B (Anhang) skizziert, zentral blockiert. Entsprechend trat mit hoher Wahrscheinlichkeit, insbesondere in den Randbereichen eine verstärkte Kurzschlussströmung auf, wodurch das Kolloid nicht mehr einheitlich fragmentiert wurde. Dementsprechend sollte in Zukunft beim Kammerdesign neben der Fluidströmung auch die Stabilität der Kammer berücksichtigt werden. In diesem Zusammenhang wird als Designvorschlag der Einbau eines Diffusors auf der Einlaufseite der

Kammer empfohlen. Der Diffusor kann dabei z.B. einem statischen Strömungsrohr angenähert sein, sollte jedoch in der Anordnung der Einbauten möglichst die Erzeugung von Turbulenzen entlang der Laserstrahlachse fördern jedoch Rückvermischung in Strömungsrichtung, wenn möglich, vermeiden. Somit können die nachteiligen Effekte des sich ergebenden Fluenzgradienten effektiv durch einen ausreichenden Stoffaustausch ausgeglichen werden. Entsprechend ist eine Verbesserung der Leistungsfähigkeit mit steigendem Volumenstrom und damit Verwirbelung zu erwarten. Die Umsetzung eines solchen Designs war aus zeitlichen Gründen im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr umsetzbar.

Zusammenfassend wurde in diesem Abschnitt gezeigt, dass die experimentell erhaltene AuNP-Partikelgröße bzw. deren spezifische Oberfläche nach der Fragmentierung, unter Berücksichtigung der Strömungsbedingungen durch eine Simulation näherungsweise beschrieben werden konnten. Als Referenzsystem zum Vergleich von Experiment und Simulation wurde dabei die Fragmentierungskammer 3 ausgewählt, welche gemäß Abschnitt 6.2.2, einen hundertprozentigen zweidimensionalen Ausleuchtungsgrad aufweist. Beim Vergleich der ADC-Ergebnisse mit TEM-Ergebnissen und der Simulation zeigte sich, dass bei AuNP-Konzentrationen kleiner  $25 \frac{mg}{L}$  (aufgrund von Detektionslimitierungen) mittels ADC nicht repräsentative Partikelgrößenverteilungen ermittelt werden.

Anhand der Simulationsergebnisse zeigte sich, dass die Strömungsverhältnisse innerhalb der Kammer, insbesondere bei hohen Volumenströmen, einer nahezu vollständigen Segregation gleichen. Dieses Ergebnis wäre entsprechend der geringen Bodensteinzahl ( $Bo \approx 4$ ) des verwendeten Kammerdesigns 3 (siehe Abb. 20 auf Seite 49), der resultierenden Fourierzahl ( $Fo \approx 0,08$ ) und der kleinen Reynoldszahl ( $Re \approx 120$ ) ebenfalls zu erwarten gewesen. Entsprechend resultiert während einer Passage damit eine ineffektive Fragmentierung. Während der realistische Massendurchsatz für die gewählte AuNP-Konzentration  $75 \frac{mg}{L}$  und Laserfluenz  $600 \frac{mJ}{cm^2}$  zu  $0,5 \frac{g}{h}$  berechnet wurde, wird durch die Simulation bei einer Strömung mit vollständiger radialer Rückvermischung zwischen zwei Laserpulsen eine Durchsatzsteigerung auf  $1,5 \frac{g}{h}$  postuliert. Ein Vorversuch zur Erhöhung der radialen Rückvermischung durch den Einbau eines Steges zur Verwirbelung war aufgrund von minderer Materialstabilität nicht erfolgreich. Entsprechend wird für weitere Experimente der Einbau eines Diffusors vorgeschlagen, womit bei steigendem Volumenstrom eine zunehmende Effizienz der Fragmentierung im Zuge einer steigenden radialen Turbulenz (und damit einer konvektiven radialen Rückvermischungskomponente) zu erwarten ist.

Unter der Annahme, dass eine ideale Rückvermischung realisiert wurde, sollen im folgenden Abschnitt, basierend auf der Simulation, optimale Bedingungen (AuNP Konzentration und Strahldurchmesser / zur Variation der Fluenz) abgeleitet werden, bei denen ein maximaler Massendurchsatz für die gegebenen Laserparameter möglich ist.

#### 6.2.5. Bestimmung optimaler Fragmentierungsparametern unter Annahme idealer Strömungsverhältnisse

Basierend auf der Simulation aus Abschnitt 6.2.3 und 6.2.4, wurde in Abb. 33 A der maximale Massendurchsatzes an AuNP in Abhängigkeit von der Laserfluenz (variiert durch den Strahl- und Kammerdurchmesser) und der AuNP-Konzentration berechnet. Folgende Annahmen werden dabei getroffen:

- es liegt eine vollständige radiale Rückvermischung vor
- die Fragmentierung gilt als vollständig, wenn 95 % der (bei gewählter Fluenz) maximal möglichen spezifischen Oberfläche erreicht wurden

Der maximale Massendurchsatz ergab sich dabei aus den in Abb. 77 (Anhang Seite 189) gezeigten, minimal notwendigen Pulsen pro Partikel (95%-Kriterium). Mit Abb. 33 A wird deutlich, dass bei geringen Fluenzen, großem Laserstrahldurchmesser- bzw. großer Kammerbreite ein hoher Volumenstrom bzw. Massendurchsatz an NP möglich ist, um das Kriterium ( $0,95 S_{max}$ ) zu erfüllen. Hierbei wären bis zu 15 g/h denkbar, wobei relativierend erwähnt werden muss, dass unter diesen Bedingungen gemäß Abb. 33 B die mittlere Partikelgröße des betrachteten Ausgangskolloides lediglich von 25 nm auf etwa 17 nm gesenkt werden kann. An dieser Stelle sei zur Erinnerung erwähnt, dass alle hier getätigten Betrachtungen auf die maximal am verwendeten Laser (Edgewave) einstellbare Pulsenergie ausgerichtet worden sind. Entsprechend kann eine Steigerung der Fluenz bzw. eine weitere Verminderung der Partikelgröße nur durch eine Verringerung des Strahldurchmessers erreicht werden. Hiermit steigt die Strömungsgeschwindigkeit aufgrund des reduzierten Kammerdurchmessers an, was wiederum die Zahl an Pulsen pro Partikeln und somit die Fragmentierungseffizienz reduziert. Falls dementsprechend Partikelgrößen von unter 10 nm erforderlich sind, können diese bei Einhaltung der optimalen AuNP-Konzentration theoretisch nur noch mit Massendurchsätzen von maximal 2,5 g/h (bei einer Fluenz von  $370 \frac{mJ}{cm^2}$ ) am hier betrachteten Lasersetup erhalten werden. Das Konzentrationsoptimum in Abb. 33 A resultiert dabei aus der Wechselwirkung von Fragmentierungseffizienz und Strömungsgeschwindigkeit des Kolloides. Hierbei steigt mit sinkender Partikelkonzentration gemäß Abb. 74 (siehe Anhang Seite 186) die Fragmentierungseffizienz durch den schwindenden Fluenzgradienten an. Damit sinkt wiederum die Zahl der notwendigen PPP stetig. Da die Zahl an PPP mindestens 1 PPP betragen muss<sup>93</sup>, darf der Volumenstrom nicht beliebig ansteigen, weshalb im Falle sehr geringer Partikelkonzentrationen eine erneute Abnahme des Massendurchsatzes folgt. Die Änderung der optimalen Partikelkonzentration mit der Fluenz ist in Abb. 78 im Anhang zusammengefasst. Daraus geht hervor, dass sich abhängig vom gewählten Laserstrahl- bzw. Kammerdurchmesser (Laserfluenz), optimale AuNP-Konzentrationen von 10 mg/L - 20 mg/L ergeben. Aus einer Simulation für Pulsdauern von 4 ns, anstatt der bisher verwendeten 7 ns, kann man ebenfalls erkennen, dass die optimale Konzentration für kürzere Pulsdauern sinkt. Wie zu erwarten, nimmt andererseits für kürzere Pulsdauern die maximal erreichbare spezifische Oberfläche bei gleichen Bedingungen zu (Vergleiche Abb. 76 auf Seite 188). Weitere Informationen zum Einfluss der Pulsdauer sind im Anhang ab Seite 186 zusammengefasst (Grenzfluenz sinkt mit Pulsdauer [15 Baf]).

---

<sup>93</sup> Bei  $PPP < 1$  würden Partikel so schnell strömen, dass Teile des Kolloids die Fragmentierungszone komplett zwischen den Pulsen passieren können und folglich nicht bestrahlt werden.

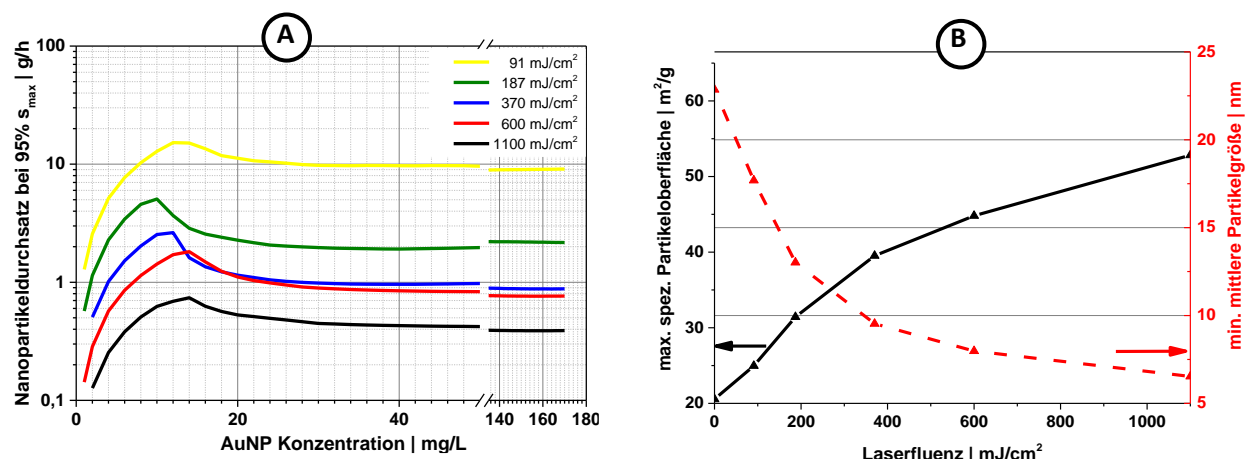


Abb. 33 A: Mittels Simulation prognostizierter maximaler Nanopartikeldurchsatz bei 50 W Laserleistung (25 mJ; 4 ns; 532 nm), vollständiger Rückvermischung und 100 % Ausleuchtung; B: unter den Bedingungen in A maximal erreichbare spezifische Partikeloberfläche bzw. minimale Partikelgröße.

Im Vergleich zwischen dem Einfluss von Pulsdauer und Fluenz zeigt sich hierbei, dass für Nanosekunden-Pulse eine Verringerung der Pulsdauer mit gleichzeitiger, direkt proportionaler Verringerung der Fluenz, weiterhin verbesserte Fragmentierungseffizienzen und spezifische Partikeloberflächen ergibt. Folglich stellt ein Pikosekunden-Laser im Vergleich zum Nanosekunden-System, trotz der typischerweise um den Faktor 100-1000 geringeren Pulsenergie, die effizientere Alternative dar. Als Daumenregel kann aus den Ergebnissen entnommen werden, dass es, im Falle der Notwendigkeit zur Auswahl eines Parametersatzes günstig ist, bei Bedingungen zu fragmentieren, welche die größte Puls-Spitzenleistung des Lasers liefern (Puls-Spitzenleistung = Fluenz / Pulsdauer). Diese Daumenregel ist dabei ebenfalls auf die Laserablation übertragbar und dort bereits weitreichend etabliert [16 HLS].

Zusammenfassend konnte in diesem Abschnitt gezeigt werden, dass bei der Fragmentierung von AuNP (im wässrigen System) für Partikelkonzentrationen im Bereich von  $10 - 20 \frac{mg}{L}$  abhängig vom gewählten Laserstrahl- bzw. Kammerdurchmesser / Laserfluenz, ein optimaler Massendurchsatz von  $0,8 \frac{g}{h}$  (Erzeugung von 6 nm großen AuNP) bis  $10,5 \frac{g}{h}$  (Erzeugung von 17 nm großen AuNP) rechnerisch möglich ist. Entsprechend der Berechnungen wäre damit bei Anwendung von Nanosekunden-Laserpulsen (7 ns) mit 2000 Hz und 16,5 mJ (im Falle des Setups bei  $600 \frac{mJ}{cm^2}$ ), die Erzeugung von fragmentierten 8 nm AuNP mit Massendurchsätzen von bis zu  $2 \frac{g}{h}$  möglich<sup>94</sup>. AuNP dieser Partikelgrößen eignen sich ideal als Ausgangsmaterial zur Erzeugung von heterogenen Katalysatoren, welche z.B. im Rahmen von selektiven Oxidationsreaktionen verwendbar sind. Diese müssen hierzu jedoch vorab auf einem geeigneten Trägermaterial abgeschieden werden, um eine geeignete katalytische Aktivität und Handhabbarkeit aufzuweisen. Nachdem in diesem Kapitel die Generierung solcher AuNP ausführlich beschrieben wurde, werden demnach im folgenden Abschnitt Aspekte der Trägerung sowie der anschließenden katalytischen Nutzung behandelt.

<sup>94</sup> Annahme: vollständige Rückvermischung, Laserfluenz  $600 \frac{mJ}{cm^2}$ , Partikelkonzentration  $14 \frac{mg}{L}$

### 6.3. Katalytische Aktivität ligandenfreier Goldnanopartikel am Beispiel der selektiven Ethanoloxidation

Zur nachhaltigen und ressourcenschonenden Produktion von Grundchemikalien wie Aldehyde und Carbonsäure, stellen selektive Oxidationsreaktionen von primären Alkoholen oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen, welche z.B. aus regenerativen Quellen gewonnen wurden, eine elegante und nachhaltige Alternative zu den bisher standardmäßig eingesetzten Methoden dar [96 Mar] [02 Gra] [06 Hut]. In diesem Zusammenhang konnte in der Literatur für AuNP, welche auf  $\text{TiO}_2$  adsorbiert vorlagen, bereits eine herausragende Aktivität bei der selektiven Oxidation von Ethanol nachgewiesen werden [13 Hee]. Dabei werden Ethanolmoleküle über den Zwischenschritt des Acetaldehyds hin zur Essigsäure oxidiert [13 Hee][13 Muh-I].

Um die im vorherigen Kapitel mittels Laserablation hergestellten AuNP (in Wasser) bezüglich ihrer katalytischen Eigenschaften (bei selektiven Oxidationsreaktionen) charakterisieren zu können, müssen diese jedoch vorab homogen auf einem  $\text{TiO}_2$ -Träger adsorbiert werden. Folglich wird im ersten Abschnitt dieses Kapitels die Trägerung der AuNP auf verschiedenen kommerziell relevanten Titandioxiden untersucht und im Kontext der bereits literaturbekannten Adsorptions-mechanismen diskutiert. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse zur katalytischen Aktivität des Gold-Titandioxid-Katalysators (im Folgenden als Au/ $\text{TiO}_2$  abgekürzt) im Rahmen der selektiven Oxidation von Ethanol bei unterschiedlichen Massenbeladungen des  $\text{TiO}_2$  mit AuNP vorgestellt und anhand diverser Charakterisierungsmethoden sowie dem Vergleich mit einem kommerziellen Katalysator diskutiert. Abschließend wird eine Modellrechnung vorgestellt, welche auf der Hypothese einer Struktur-Aktivitäts-Korrelation basiert.

#### 6.3.1. Synthese und Charakterisierung von Au/ $\text{TiO}_2$ -Katalysatoren

Zur Herstellung der zu untersuchenden Katalysatoren müssen die AuNP z.B. an einem  $\text{TiO}_2$ -Träger adsorbiert werden. Die Adsorption der Nanopartikel kann im Falle von lasergenerierten Nanopartikeln häufig durch einfaches Vermischen von Kolloid und Trägerdispersion herbeigeführt werden. Gemäß eines von Marzun et al. vorgeschlagenen, dielektrophoretischen Adsorptionsmodells zur optimalen Trägerung von lasergenerierten Nanopartikeln in wässriger Dispersion, findet die Nanopartikelabscheidung mit hohen Nanopartikelbeladungen insbesondere dann quantitativ statt, wenn die Nanopartikelspezies (hier AuNP) und der Träger (hier  $\text{TiO}_2$ ) eine entgegengesetzte Ladung aufweisen [14 Mar]. Der Trägerungsmechanismus basiert unter diesen Bedingungen auf einer elektrostatischen Attraktionswirkung zwischen Nanopartikel und Träger, womit eine weitestgehend barrierefreie Adsorption der Nanopartikel am Träger möglich ist [14 Mar]. Das Vorzeichen und die Ladungsdichte an der Oberfläche eines Materials, können dabei durch den pH-Wert, abhängig von der Azidität bzw. Basizität des gewählten Träger- bzw. Nanopartikelsystems, beeinflusst werden. Die wesentliche Bezugsgröße zur Beurteilung der Azidität bzw. Basizität eines Materials ist der isoelektrische Punkt. Dieser beschreibt jenen pH-Wert, bei dem die Ladungsdichte von an der Oberfläche vorliegenden positiven bzw. negativen Ladungen gleich ausfällt, das resultierende Zetapotential also genau gleich Null ist. Ein Beispiel ist in Abb. 34 A für AuNP und zwei verschiedene  $\text{TiO}_2$ -Sorten gezeigt. Hombikat II stellt hierbei ein zu 100 % als Anatas vorliegendes  $\text{TiO}_2$  der Firma Huntsman dar, während P25 (Aeroxid) kommerziell durch die Firma Evonik als 1:3 Mischung aus Rutil und Anatas vertrieben wird. Beide Titandioxide sind hierbei von katalytischer Relevanz [13 Hee]. Die AuNP und  $\text{TiO}_2$  tragen somit genau dann unterschiedliche Ladungen, wenn sich der vorliegende pH-Wert zwischen beiden isoelektrischen Punkten befindet. Aufgrund der resultierenden elektrostatischen Anziehung zwischen beiden Partikelspezies, erfolgt die Trägerung in diesem Bereich damit über einen weiten Beladungsbereich spontan und barrierefrei mit einer Trägerungseffizienz von 100% [14 Mar] [13 Wag].



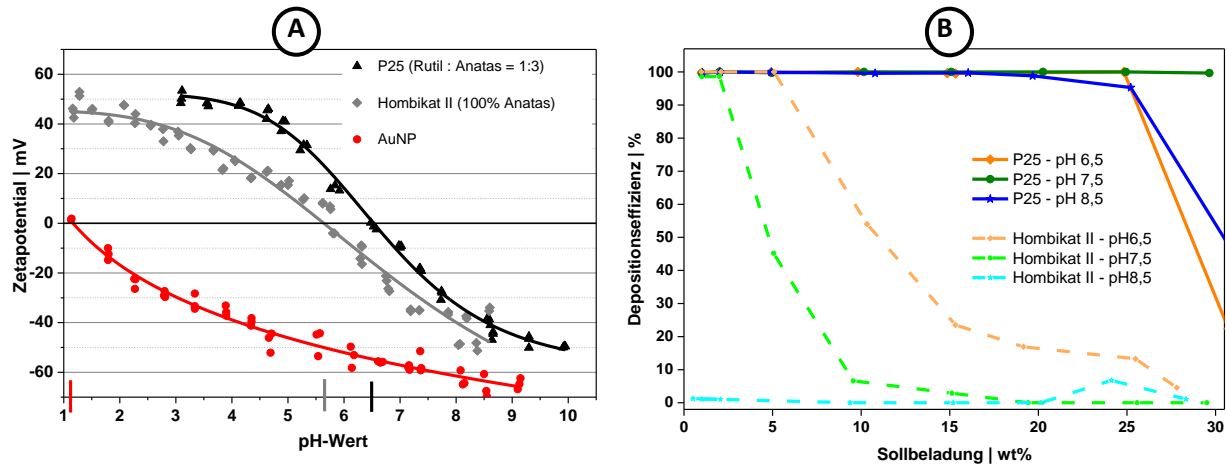


Abb. 34 A: pH-Titration des Zetapotentials von  $\text{TiO}_2$  (P25 und Hombikat II) und lasergenerierten AuNP; B: Depositionseffizienz von AuNP nach Trägerung auf  $\text{TiO}_2$  für verschiedene pH-Werte und AuNP-Massenanteile.

Im Falle von P25 und AuNP liegt dieser Arbeitsbereich, wie in Abb. 34 A gezeigt, zwischen pH 1,2 (IEP AuNP) und pH 6,5 (IEP P25). Im Rahmen von intern durchgeführten Bachelorarbeiten zeigte sich, dass diese Trägerung innerhalb kürzester Zeit (<3 min) quantitativ abgeschlossen ist. Dabei wurden in REM Aufnahmen jedoch häufig agglomerationsähnliche AuNP-Strukturen auf  $\text{TiO}_2$  beobachtet, was auf den spontanen Charakter des elektrostatisch getriebenen Adsorptionsprozesses zurückzuführen sein könnte. Da sich derartige Inhomogenitäten auf die im Anschluss zu testende katalytische Aktivität auswirken können, sollen mit dieser Untersuchung Bedingungen geschaffen werden, bei denen eine unkontrollierte AuNP-Adsorption ausgeschlossen ist. Dazu wurde in der folgenden Untersuchung ein pH-Bereich gewählt, bei dem sowohl die AuNP als auch  $\text{TiO}_2$ -Partikel eine negative Oberflächenladung aufweisen, womit eine energetische Adsorptionsbarriere vorherrscht, welche eine spontane Adsorption vermeidet. Die AuNP-Trägerung kann unter diesen Bedingungen nur noch auf  $\text{TiO}_2$  stattfinden, wenn sichergestellt ist, dass die Barriere durch die kinetische Energie der stoßenden Teilchen überwunden werden kann. Andererseits ist durch die Energiebarriere bzw. dem Ausschluss einer spontanen unselektiven Adsorption zu erwarten, dass die hochenergetischen Adsorptionszentren selektiv und sukzessive besetzt werden. Folglich ist zu erwarten, dass sich zwar die Depositionszeit signifikant erhöht, zusätzlich aber aufgrund des hohen AuNP-Zetapotentials  $\zeta_{\text{Au}} < -45 \text{ mV}$  für  $\text{pH} > 6,5$ , die AuNP-Agglomeration ausgeschlossen werden kann.

Da sich die Bedingungen wie bereits angedeutet nachteilig auf die Trägerungseffizienz auswirken, musste im Vorfeld geprüft werden, welche Massenbeladungen an AuNP beim vorliegenden pH-Wert auf dem  $\text{TiO}_2$  maximal einstellbar sind. Dazu wurden zwei unterschiedliche in der Katalyse relevante  $\text{TiO}_2$ -Typen (Hombikat II und P25) miteinander verglichen, welche sich vor allem in deren Phasenzusammensetzung (Anatas- / Rutilanteil) unterscheiden. Die Ergebnisse zur Trägerungseffizienz nach 24 Stunden wurden für die drei untersuchten pH-Werte (am oder oberhalb des IEP der Materialien) in Abb. 34 B, bei vorgelegten AuNP-Massenanteilen von 1-30wt%, zusammengefasst. Die Trägerung erfolgte dabei in Falcon-Röhrchen, welche horizontal auf einem Schüttler gelagert wurden, sodass eine konstante Durchmischung aller Proben innerhalb der Trägerungsdauer gewährleistet war. Bevor  $\text{TiO}_2$  und AuNP vermischt wurden, erfolgte die Einstellung des pH-Wertes der  $\text{TiO}_2$ -Suspension und des Kolloids unter wiederholter Einstellung des pH-Wertes über mindestens 3 Tage, bis dieser für alle Proben konstant dem Soll pH-Wert entsprach. Nach der Trägerungsdauer von 24 h wurden die Proben bei einem RCF-Wert von

3857 für 10 Minuten zentrifugiert und der Überstand auf den Restkolloidgehalt hin analysiert. Die maximale AuNP-Partikelgröße, welche unter den Bedingungen der Zentrifugation fälschlicherweise mit entfernt wurde, beträgt 81 nm und ist damit weitaus größer als die vorgelegten AuNP. Entsprechend der in Abb. 83 gezeigten monomodalen Partikelgrößenverteilung der AuNP ( $\bar{d}_{\text{Anz.}}=7,1$  nm) ist ausgeschlossen, dass durch die Zentrifugation AuNP entfernt worden sind.

Da Anteile an TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln, nicht durch die Zentrifugation aus dem Überstand entfernt werden konnten, war eine Berechnung der Trägerungseffizienz basierend auf einer Änderung der Extinktion bei einer Wellenlänge von 380 nm (isosbestischer Punkt [13 Bar-III]) nicht möglich. Hierdurch resultierten signifikante Extinktionsbanden bei Wellenlängen unterhalb von 400 nm (Bandlücke von TiO<sub>2</sub> bei  $\approx 2,9 - 3,1$  eV), welche rechnerisch negative Depositionseffizienzen hervorriefen. Optisch war jedoch die charakteristische Rotfärbung der AuNP bei fast allen Proben verschwunden. Zur Auswertung erfolgte die Berechnung der Depositionseffizienz deshalb basierend auf der Änderung der Fläche (Integral) des um die Basislinie korrigierten Plasmonenresonanzpeaks (siehe Anhang ab Seite 203) der AuNP. Die Depositionseffizienz konnte damit entsprechend dem Zusammenhang  $E = \frac{I_{\text{SPR},0} - I_{\text{SPR}} \cdot F_{\text{Verd}}}{I_{\text{SPR},0}} \cdot 100\%$  ohne streuende Überlagerungen durch restliche TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel berechnet werden.  $I_{\text{SPR},0}$  bzw.  $I_{\text{SPR}}$  stellen dabei das Integral des SPR-Peaks vor bzw. nach der Trägerung sowie  $F_{\text{Verd}}$  den Verdünnungsfaktor<sup>95</sup> dar.

Die in Abb. 34 B dargestellten Ergebnisse zeigen, dass trotz elektrostatisch inhibierten Trägerungsbedingungen auf P25 bei fast allen vorgelegten AuNP-Beladungen und pH-Werten die AuNP-Trägerung quantitativ stattfand. Auf der anderen Seite war die Adsorption im Falle des Hombikat II bereits bei einem pH-Wert von pH 6,5 und Beladungen über 5 wt% sichtlich inhibiert. Bei einem pH-Wert von pH 8,5 konnte im untersuchten Beladungsbereich am Hombikat II keine AuNP-Abscheidung mehr beobachtet werden. Die Unterschiede in der Adsorptionsaffinität der AuNP auf P25 bzw. Hombikat kann verschiedene Ursachen besitzen. Das zu 100% durch die Anatas-Modifikation bestehende Hombikat II besitzt wie in Abb. 34 A gezeigt, einen etwas geringeren IEP als das, auf einer 1:3 Mischung aus Rutil und Anatas zusammengesetzte P25. Dementsprechend ist, gemäß dem Trägerungsmodell nach Marzun et al. bei gleichem pH-Wert ( $\geq$  pH 6,5), für Hombikat II qualitativ eine geringere Trägerungseffizienz der AuNP im Vergleich zum P25 zu erwarten. Dieser Trend basiert auf der höheren Azidität des Hombikat II, weshalb die Energiebarriere zwischen TiO<sub>2</sub> und AuNP verglichen zum P25, bei gleichem pH-Wert einen höheren Wert annehmen muss, womit die Trägerung bei gleichem pH stärker inhibiert wird.

Um zu beurteilen, ob diese qualitative Erklärung den beobachteten Zusammenhang zwischen der Depositionseffizienz und dem pH-Wert, AuNP-Massenanteil bzw. TiO<sub>2</sub>-Spezies tatsächlich beschreiben kann, wurde im Folgenden die resultierende Energiebarriere zwischen AuNP und TiO<sub>2</sub>-Partikel berechnet. Hierbei sind die bei den vorliegenden pH-Werten gemessenen Zetapotentiale des verwendeten AuNP-Kolloids sowie der jeweiligen TiO<sub>2</sub>-Spezies zugrunde gelegt. Unter Berücksichtigung der DVLO-Theorie können damit die jeweiligen Energiebarrieren aus der Summe von Gleichung 4 und 5 berechnet werden (siehe Abschnitt 2.3). Um einen Ladungsübertrag von bereits auf dem TiO<sub>2</sub> adsorbierten AuNP zu berücksichtigen, wurden die gemessenen Zetapotentiale des AuNP Kolloides bzw. der TiO<sub>2</sub>-Partikel bei verschiedenen pH-Werten gemäß dem Modell von Ohshima aus Gleichung 6 in eine die Oberflächenladungsdichte transformiert. Im Anschluss werden die spezifische Oberfläche der

<sup>95</sup> Da AuNP-Kolloid mit TiO<sub>2</sub>-Suspension vermischt wurde resultiert eine zu berücksichtigende Verdünnung

jeweiligen  $\text{TiO}_2$ -Partikel sowie die mittlere hydrodynamische anzahlgewichtete<sup>96</sup> AuNP-Größe herangezogen. Diese wurde mittels ADC für das verwendete AuNP Kolloid zu 7,5 nm bestimmt.

Mit der Annahme, dass sich die Nettoladung der  $\text{TiO}_2$ -Partikel und der darauf adsorbierten AuNP addieren (also erhalten bleiben [14 Mar]) konnte anschließend eine mit der AuNP-Beladung ansteigende Oberflächenladungsdichte berechnet werden. Hierzu wurde die resultierende Oberflächenladung  $\Psi_{1,\text{TiO}_2}$  (in  $\frac{\text{C}}{\text{m}^2}$ ) unter Berücksichtigung der jeweiligen spezifischen Oberfläche der AuNP mit  $S_{\text{Au}} = \frac{6}{d_{\text{AuNP}} \cdot \rho_{\text{AuNP}}}$  (in  $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ ) und der beiden  $\text{TiO}_2$ -Spezies mit  $S_{\text{TiO}_2}$  (in  $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ ) sowie der entsprechenden Massenbeladungen an AuNP  $\theta_{\text{AuNP}}$  gemäß folgender Gleichung berechnet.

$$\Psi_{1,\text{TiO}_2} = \left( \Psi_{0,\text{AuNP}} \cdot \frac{6}{d_{\text{AuNP}} \cdot \rho_{\text{AuNP}}} \cdot \frac{\theta_{\text{AuNP}}}{1 - \theta_{\text{AuNP}}} + \Psi_{0,\text{TiO}_2} \cdot S_{\text{TiO}_2} \right) \cdot \frac{1}{S_{\text{TiO}_2}} \quad \text{Gl. 16}$$

Die spezifische Oberfläche der beiden  $\text{TiO}_2$ -Sorten wurde mittels Stickstoffadsorption zu  $S_{\text{P25}} = 48,6 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$  bzw.  $S_{\text{Hombikat II}} = 106,5 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$  bestimmt. Die resultierende Oberflächenladung wurde anhand des Modells von Ohshima (Gleichung 6 Seite 21) anschließend zurück in ein entsprechendes Zetapotential umgerechnet um entsprechend mittels Gleichung 4 und 5 sowie mit dem Zetapotential der AuNP Partikel bei gegebenem pH-Wert die maximale Potentialbarriere zu bestimmen.

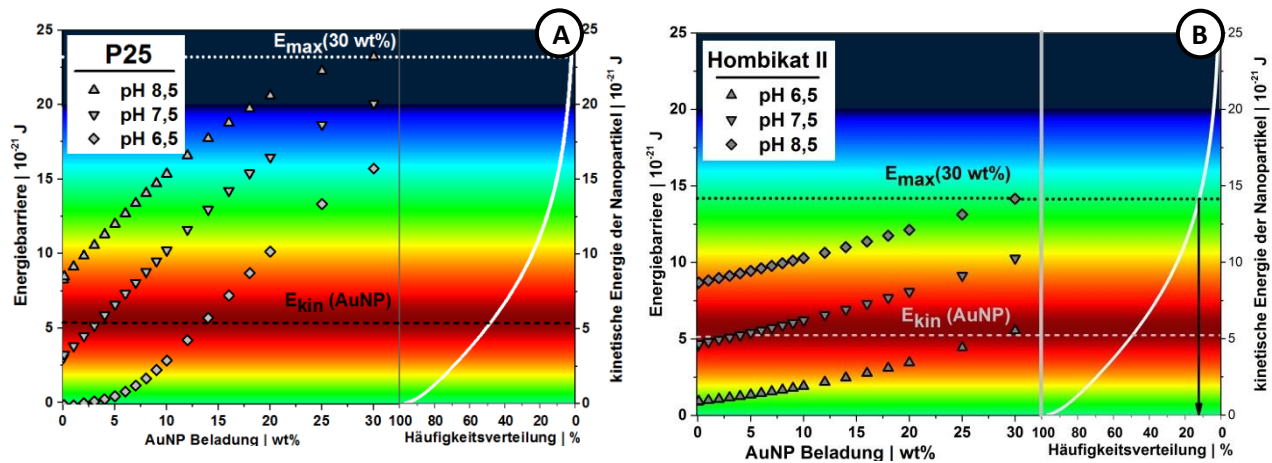


Abb. 35 A: Änderung der Energiebarriere (aus Coulombabstoßung gleichgeladener Teilchen – DLVO Theorie) für die AuNP-Adsorption auf P25 (gestrichelte Linie = mittlere Stoßenergie bei 25°C | gepunktete Linie = maximale hier betrachtete Energiebarriere); B: wie A, berechnet für Hombikat II.

Die resultierenden Energiebarrieren sind für das P25 und das Hombikat II für verschiedene pH-Werte und vorgelegte AuNP-Massenanteile in Abb. 35 A bzw. B als Messpunkte eingezeichnet. Man erkennt darin, dass mit steigendem AuNP-Anteil sowie pH-Wert, wie zu erwarten eine höhere Energiebarriere resultiert. Im Vergleich beider  $\text{TiO}_2$ -Spezies zeigt sich, dass die Höhe der Barriere, insbesondere bei steigender Massenbeladung, signifikant vom  $\text{TiO}_2$ -Typ abhängt, was auf die unterschiedlichen spezifischen Oberflächen von P25 und Hombikat zurückzuführen ist. Aufgrund der um den Faktor 2,2

<sup>96</sup> Die Wichtung der Partikelgröße resultiert auf der direkten Proportionalität zwischen der Partikelanzahl und der Zahl der Stöße zwischen zwei Partikeln, welche im Weiteren Verlauf der Berechnung mit berücksichtigt wird.

höheren spezifischen Oberfläche<sup>97</sup> des Hombikat II (im Vergleich zum P25) führt die gleiche Massenbeladung eines Partikels mit AuNP zu äquivalent geringeren Oberflächenladungsdichten<sup>98</sup>. Dementsprechend folgen beim Hombikat II, im Vergleich zu einem P25-Partikel (bei vergleichbarer AuNP-Massenbeladung), kleinere Abstoßungskräfte (bzw. Energiebarrieren) zwischen Hombikat II und AuNP.

Entsprechend der DLVO-Theorie kann eine Nanopartikeladsorption beim Vorhandensein einer elektrostatischen Energiebarriere nur noch dann stattfinden, wenn diese Energiebarriere durch eine zusätzliche Triebkraft überwunden werden kann. Eine solche Triebkraft kann z.B. gegeben sein, wenn die Summe der kinetischen Energien von AuNP welches mit einem TiO<sub>2</sub>-Partikel stößt, ausreichend hoch ist. Die kinetische Energie stammt hierbei direkt aus der thermischen Energie der Teilchen und kann durch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung beschrieben werden. Entsprechend der aus dieser Verteilung stammenden Partikelfraktion und der relativen, statistischen Bewegung der AuNP und TiO<sub>2</sub>-Partikel in der Dispersion, variiert die auftretende kinetische Energie der Teilchen beim Zusammenstoß, abhängig vom Winkel der Geschwindigkeitsvektoren (siehe Anhang ab Seite 195). Berücksichtigt man die Boltzmann'sche Energieverteilung beider Partikelspezies, sowie alle Stöße, welche unter verschiedenen Winkeln beider Bewegungsvektoren der stoßenden Teilchen (im Bereich von 0° - 180°) auftreten können, ergibt sich eine neue resultierende Stoßenergieverteilung, welche in Abb. 36 (als schwarz dargestellte Verteilungsfunktion) gezeigt wurde.

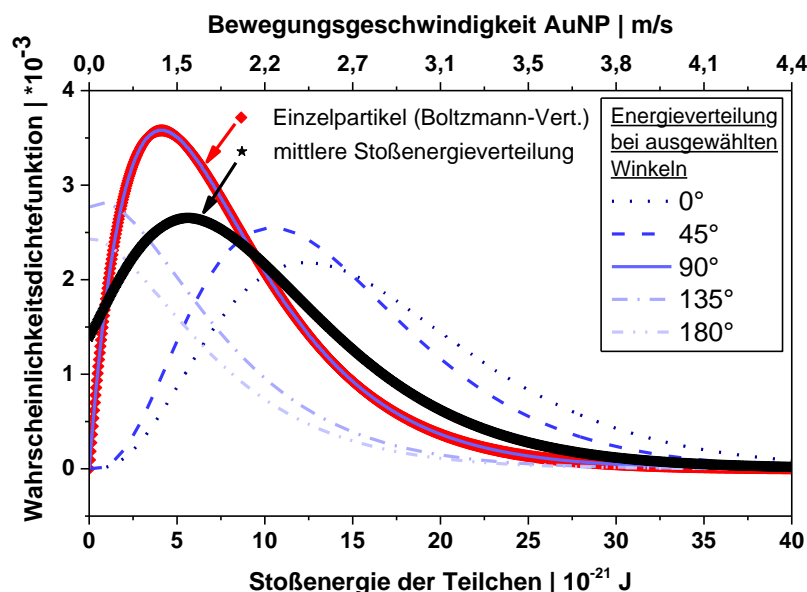


Abb. 36 Winkelabhängige Energieverteilung bei Stößen von Partikeln im Zuge der thermischen Bewegung.

Nähere Details zur Berechnungsgrundlage sowie zum Vorgehen bei der Berechnung der Verteilungsfunktion sind ebenfalls im Anhang „Ergänzung zu Abschnitt 5.3“ ab Seite 195 gegeben. Die unter einem Winkel von 90° stattfindenden Stöße erfolgen entsprechend Abb. 36 bzw. der Skizze in Abb. 85 (siehe Anhang Seite 195) ausschließlich mit der mittleren Energie des Einzelpartikels und folgen damit weiterhin der Maxwell-Boltzmann-Verteilungsfunktion. Stöße unter Winkeln kleiner 90° wurden in dieser Berechnung als Stöße von aufeinander zulaufenden Partikeln behandelt (siehe Abb. 85).

<sup>97</sup> Die spezifische Oberfläche ist definiert als TiO<sub>2</sub>-Oberfläche pro TiO<sub>2</sub>-Masseneinheit

<sup>98</sup> Die Oberflächenladungsdichte ist definiert als Ladung pro TiO<sub>2</sub>-Oberfläche

Dementsprechend sind diese Stöße in Abb. 36 zu höheren Energien hin verschoben. Auffällig ist dabei, dass das Maximum der Wahrscheinlichkeitsdichte für den Extremfall eines zentralen Stoßes unter  $0^\circ$ , nicht nur zur doppelten Energie, sondern zur dreifachen Energie verschoben ist. Dieser Effekt basiert darauf, dass nicht nur Stöße von Teilchen mit der gleichen kinetischen Energie, sondern die gesamte Permutation der stoßenden Partikel (mit der nach Boltzman vorliegenden Energieverteilung) berücksichtigt wurde. Andererseits verschiebt sich die Verteilungsfunktion bei Stößen von in die gleiche Richtung laufenden Partikeln signifikant zu kleineren kinetischen Energien, da beim Stoß lediglich die Differenz der kinetischen Energien wirksam ist. Durch Betrachtung der im Anhang „Ergänzung zu Abschnitt 5.3“ näher beschriebenen Wahrscheinlichkeitsverteilung für Stöße unter verschiedenen Winkeln, ergibt sich aus den für jeden Winkel einzeln berechnete Verteilungsfunktion eine über alle Winkel gewichtete, ebenfalls in Abb. 36 eingezeichnete, mittlere Verteilungsfunktion. Diese Verteilungsfunktion wurde zusätzlich in Abb. 35 A bzw. B als Farbhintergrund eingezeichnet. Maximalen Bereiche sind dabei durch eine rote Färbung dargestellt. Die Integralfunktion dieser Verteilung, welche die absolute Häufigkeit der stattfindenden Stöße darstellt, ist rechts als weiße Kurve eingezeichnet. Diese erlaubt es nun für eine gegebene Energiebarriere, den Anteil an Stößen mit einer Energie oberhalb der Energiebarriere abzulesen. Als Beispiel ist in Abb. 35 A bzw. B eine gestrichelte Linie bei einer Energie von  $5,2 \cdot 10^{-21} \text{ J}$  eingezeichnet. Führt man diese auf die Häufigkeitsverteilung, erkennt man, dass bei dieser Energie genau 50% aller Partikelkollisionen stattfinden. Die gepunktete Linie zeigt hingegen die vorherrschende Energiebarriere bei pH 8,5 und einer Massenbeladung von 30 wt%. Im Falle von P25 finden unter diesen Bedingungen weniger als 3 % aller Stöße zwischen P25 und der AuNP bei Energien oberhalb dieser Energiebarriere statt (siehe Abb. 35 A). Entsprechend Abb. 35 B wird die Energiebarriere jedoch im Falle von Hombikat II bei 30 wt% und pH 8,5 (siehe gepunktete Linie) noch in 12 % aller auftretenden Stöße überwunden. Damit wäre gemäß dem vorgestellten Modell, im Falle von Hombikat II, eine bessere AuNP-Trägerung zu erwarten, was jedoch nicht den Messergebnissen in Abb. 34 entspricht. Dort wurde gezeigt, dass im Vergleich zwischen Hombikat II und P25, eine Trägerung der AuNP im diffusionskontrollierten PH-Regime (oberhalb des IEP von  $\text{TiO}_2$  und AuNP) auf P25 mit einer signifikant größeren Depositionseffizienz stattfindet. Dementsprechend können die getroffenen Betrachtungen die beobachtete Diskrepanz der pH-abhängigen Trägerungseffizienz aus Abb. 34 nicht erklären. Für die Trägerung der Nanopartikel im diffusionskontrollierten Regime (oberhalb des IEP von  $\text{TiO}_2$  und AuNP<sup>99</sup>) erkennt man somit, dass die Annahme einer zwangsläufigen Abscheidung der Nanopartikel am  $\text{TiO}_2$  durch Stöße oberhalb der Energiebarriere nicht ausreichend ist.

Es ist offensichtlich, dass in der bisherigen Argumentation angenommen wurde, dass beide  $\text{TiO}_2$ -Spezies als Kugeln mit, im Falle eines gemessenen negativen Zetapotentials, homogener Verteilung der negativen Ladungen auf deren Oberfläche vorliegen. Hierbei wurde ebenfalls vernachlässigt, dass ein negatives Zetapotential das Vorhandensein positiver Oberflächenladungen an der Oberfläche keineswegs ausschließen muss. Vielmehr zeigt ein negatives Zetapotential lediglich einen Überschuss an negativer Oberflächenladung an. Entsprechend lies die bisherige Betrachtung der diffusionskontrollierten Trägerung z.B. das Vorhandensein von Defektzentren mit abweichender elektronischer Konfiguration bzw. vom Rest der Oberfläche abweichender Azidität / Basizität vollkommen unberücksichtigt. Solche Defekte sind jedoch gerade bei Oxiden der Nebengruppenelemente wie z.B. Vanadium, Zink oder Titan typisch und Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, wobei, insbesondere für die Katalyse, derartige aktive Zentren von großem Interesse sind [07 Sau]. Einen besonderen Stellenwert in der Forschung nehmen hierbei die

<sup>99</sup> Vorherrschende Energiebarriere aufgrund der gleichartigen Ladung von AuNP und  $\text{TiO}_2$ -Partikeln

Sauerstoffdefektstellen ein, welche im Falle des  $\text{TiO}_2$  sowohl für die Anatas- als auch die Rutilmodifikation auftreten können. Die Position, Art und Häufigkeit der Sauerstoffdefektstellen hängt dabei jedoch stark von der betrachteten Modifikation, Vorbehandlung dieser (z.B. Reduktion, Calcination etc.) oder der Messumgebung (Vakuum oder Hochdruck) ab, wobei aufgrund der Komplexität realer Oberflächen die im folgenden vereinfacht dargestellten Zusammenhänge nicht als pauschale, sondern idealisierte Aussagen zu werten sind. Diesbezüglich fand man durch die Anwendung von DFT („*Density Functional Theory*“)-Rechnungen sowie STM („*Scanning Tunneling Microscopy*“)-Untersuchungen an Rutilstrukturen des  $\text{TiO}_2$ , dass im Rahmen einer reduzierten Oberflächenstruktur (unter Vernachlässigung von zweidimensionalen Defekten wie Stapelfehlern etc.) diese primär durch an der Oberfläche vorliegende Sauerstoffdefektstellen geprägt ist, während bei einer Anatas-Modifikation vorrangig Sauerstoffdefektstellen in oberflächennahen Atomlagen entstehen [03 Die] [09 Bon] [15 Guo]. Weitere DFT-Simulationen zur Beschreibung der Bindungsenergien von Goldatomen an unterschiedlichen Oberflächenzentren liefern zusätzlich Indizien dafür, dass, insbesondere vierfach-koordinierte  $\text{Ti}^{3+}$ -Ionen, favorisierte Adsorptionszentren von AuNP darstellen [03 Hwa] [04 Lop] [04 Oka].

Diese Simulationen behandeln hierbei jedoch ausschließlich einzelne definierte Kristallebenen ( z.B. Anatas [1,0,1] und Rutil [1,1,0]) ohne deren Interaktion zu betrachten. Es liegt dennoch der Schluss nahe, dass die Zahl an Sauerstoffdefekten bzw. die Defektdichte auf der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche einen allgemeinen Erklärungsansatz für die in Abb. 35 A bzw. B gefundenen unterschiedlichen Trägerungseffizienzen der AuNP auf Hombikat II (reines Anatas) bzw. P25 (Mischphase aus Anatas und Rutil) liefern können. Dies wird zusätzlich durch die für P25 bekannte, sehr hohe photokatalytische Aktivität im Vergleich zum reinen Rutil bzw. Anatas untermauert, wobei hier der im P25 zwischen Anatas- und Rutil-Partikeln auftretende Halbleiterkontakt<sup>100</sup> bei vielen Forschern als wesentlicher Erklärungsansatz herangezogen wird [12 Hir] [13 Jov] [14 Zha] [16 Nol]. Eine aktuelle DFT-Studie von Nolan et al. stellte dabei fest, dass die Bildung von Sauerstoffdefektstellen im Halbleiterkontakt von Anatas und Rutil stark begünstigt ist [16 Nol]. Dementsprechend liegt der Schluss nahe, dass die beobachtete Diskrepanz der Adsorptionstendenz, welche im Vergleich von P25 und Hombikat II beobachtet wurde, mit einer unterschiedlichen Defektdichte sowie dem Vorhandensein solcher Heteroübergänge zwischen Anatas und Rutil auf dem P25 korreliert.

Die an Sauerstoffdefekten vorliegenden vierfach koordinierten  $\text{Ti}^{3+}$ -Zentren (im Falle der Rutil-Struktur) können zusätzlich aufgrund des vorhandenen Elektronenpaares, welches normalerweise das  $\text{O}2s$ -Orbital besetzt, nach dissoziativer Adsorption von Wassermolekülen als Lewisbasen wirken [13 Zha], [09 Bon], [10 Mar]. Dies legt nahe, dass Materialien mit erhöhter Sauerstoffdefektdichte im Vergleich zu Materialien mit geringerer Dichte an Sauerstoffdefekten, einen zu höheren pH-Werten verschobenen isoelektrischen Punkt aufweisen. Tatsächlich beobachtet man in Abb. 34 A, dass der IEP vom P25 verglichen zum Hombikat zu etwas höheren IEP's verschoben ist ( $IEP_{\text{HombikatII}} = 5,6 \pm 0,2 \rightarrow IEP_{\text{P25}} = 6,5 \pm 0,3$ ). Die Fehlerangaben stellen hierbei das Konfidenzintervall eines linearen Fit durch den isoelektrischen Punkt dar. Um die Zahl an im Vergleich von Hombikat II und P25 auf dem P25 vorliegenden, überschüssigen Ladungen abzuschätzen, kann das Zetapotential der P25-Partikel beim pH-Wert des isoelektrischen Punktes von Hombikat II ( $\text{pH } 5,6 \pm 0,2$ ) als Messgröße herangezogen werden.

<sup>100</sup> Es konnte in diesem Zusammenhang gezeigt werden, dass an diesen Kontaktstellen, im Zuge der Valenz- bzw. Leitungsbandüberlappung von Anatas und Rutil, eine Typ II Bandanordnung vorliegt. Dabei liegt das Valenzband des Rutils zwischen 0,4 eV [13 Sca] und 0,7 eV [13 Kle] über dem Valenzband des Anatas. Somit kann an dieser Stelle z.B. unter optischer Anregung ein Elektronenaustausch zwischen Anatas und Rutil stattfinden, wobei die Richtung (von Rutil zu Anatas oder umgekehrt) von verschiedenen Kriterien abhängt (näheres dazu in [15 Wen]).

Da dort das Zetapotential des Hombikat II gleich Null ist, führen wiederum ausschließlich die zusätzlich auf dem P25 vorliegenden Lewisbasenzentren zu dem höheren beobachteten positiven Zetapotential von  $21 \pm 3$  mV. Unter Anwendung des bereits in der vorherigen Kalkulation verwendeten und in den Grundlagen (Abschnitt 2.3) behandelten Modells nach Ohshima, kann dieses Zetapotential unter Berücksichtigung der mittels ADC Messung bestimmten hydrodynamischen Partikelgröße des P25 von 50,0 nm, sowie der hydrodynamischen Partikelgröße der AuNP von 7,5nm und einer Ionenstärke am IEP des Hombikat II von  $1,20 \cdot 10^{-6} \pm 0,36 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  in eine Oberflächenladungsdichte von  $6,4 \cdot 10^{-4} \pm 1,2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{C}}{\text{Partikel}}$  bzw.  $\approx 31,5 \cdot \frac{\text{Ladungen}}{\text{Partikel}}$  umgerechnet werden. Eine detaillierte Zusammenfassung der Parameter findet sich in Tab. 14 im Anhang. Um aus der Anzahl an Ladungen die zugehörige Gesamtzahl an Defekten zu erhalten, muss die bereits erwähnte dissoziative Anlagerung von Wassermolekülen berücksichtigt werden. Hierbei wurde gezeigt, dass durch diese an einem Defektzentrum, aufgrund des Elektronenüberschusses zwei Hydroxylgruppen entstehen [09 Bon], [01 Nør]. Dementsprechend ist anzunehmen, dass die Defektdichte der halben Ladungsdichte entsprechen wird, womit sich eine Defektdichte von  $15,75 \pm 2,8 \cdot \frac{\text{Defekte}}{\text{Partikel}}$  ergibt. Unter der Annahme, dass an jedem Defekt ein AuNP der verwendeten Größe (7,8nm) adsorbieren kann, resultiert damit bei vollständiger Besetzung aller Defekte eine Massenbeladung von  $19,2 \pm 2,9 \cdot \text{wt}\%$ . Im Rahmen des Fehlers stimmt dieses Ergebnis sehr gut mit dem in Abb. 34 B gefundenen Abfall der Trägerungseffizienz für P25 überein. Dementsprechend scheint die Defektdichte zur Abscheidung von AuNP unter pH-Bedingungen, welche eine signifikante Energiebarriere erzeugen von wesentlicher Bedeutung zu sein. Im Umkehrschluss kann mit Blick auf die in Abschnitt 6.3.2 durchgeführten katalytischen Experimente angenommen werden, dass bei den verwendeten Trägerungsbedingungen im diffusionskontrollierten Bereich (keine dielektrophoretische Abscheidung!) eine selektive Abscheidung der Nanopartikel an Materialdefekten erreicht wurde. Dennoch konnten im Rahmen dieser Arbeit keine weiteren Experimente unternommen werden, um diese These zweifelsfrei zu überprüfen. Im Rahmen weiterer Projekte sollte die hier aufgestellte Wirkhypothese vertiefend für einen breiteren Parameterraum, insbesondere mit Blick auf die Durchführung weiterer katalytischer Reaktionen, überprüft werden. Hierbei wird empfohlen monodisperse lasergenerierte AuNP bekannter Partikelgröße bei verschiedenen pH-Werten und Beladungen auf Trägern mit bekannter Defektdichte abzuscheiden und diese These anhand der auftretenden Zusammenhänge zwischen Depositionseffizienz, Beladung und pH-Wert in Bezug auf die Defektdichte („*Reactive Frontal Chromatography*“ [09 Str]) zu prüfen. Hierbei ist ebenfalls die Änderung der Defektdichte, sowohl vor als auch nach der Trägerung zu prüfen. Zusätzlich kann die katalytische Aktivität der gewonnenen Au/TiO<sub>2</sub> Strukturen gemäß den im folgenden Abschnitt gewählten Bedingungen ermittelt und, insbesondere mit Blick auf das Auftreten eventueller Optima, untersucht werden. Damit könnten derartige Wirkhypothesen anhand von Struktur-Aktivitäts-Korrelationen zukünftig verifiziert werden.

### 6.3.2. Einfluss der AuNP Beladung auf die katalytische Aktivität

Um die katalytische Aktivität der im vorherigen Abschnitt hergestellten AuNP / P25 Katalysatoren zu bestimmen, wurden diese mit steigender AuNP Beladung wie in [15 Don] beschrieben auf deren Aktivität im Rahmen der selektiven Oxidation von Ethanol untersucht. Ein Auszug der Ergebnisse aus [15 Don], welche im Rahmen einer Kooperation mit der AG Muhler (Ruhr-Universität Bochum / RUB) entstanden sind, wird im Folgenden detaillierter behandelt<sup>101</sup>. Dieser Abschnitt stellt eine Erweiterung der bereits veröffentlichten Ergebnisse dar und vertieft damit die in der Veröffentlichung geführte Argumentation vor allem mit Blick auf den Effekt der im vorherigen Abschnitt 6.3.2 gefundenen Einflüsse von Sauerstoffdefekten.

Anhand der Charakterisierungsmethoden in [15 Don] konnte gezeigt werden, dass die hergestellten Katalysatoren unabhängig von der AuNP-Beladung mit monokristallinen AuNP beladen wurden, welche einen mittleren massengewichteten AuNP-Partikeldurchmesser von 7,8 nm aufweisen. Hierbei änderte sich die AuNP-Partikelgröße auch bei steigender Massenbeladung nicht. Die kontrollierte Beladung des TiO<sub>2</sub> mit AuNP konnte durch Messung der diffusen Reflexion im UV-VIS, anhand eines dabei festgestellten linearen Anstiegs des Goldsignals mit zunehmender Nanopartikelbeladung nachgewiesen werden. Dies ist konform mit den Ausführungen aus Abschnitt 6.3.1, bei welcher für alle eingestellten Beladungen bis 20wt% im betrachteten pH-Bereich eine Beladungseffizienz von 100% beobachtet wurde. Entsprechend sind alle eingesetzten AuNP auf dem TiO<sub>2</sub>-Material adsorbiert worden, womit eine stetige Steigerung der AuNP Beladung des P25 (TiO<sub>2</sub>) folgen muss. Diesbezüglich fand die Abscheidung der AuNP für die in diesem Abschnitt betrachteten Proben bei einem pH-Wert von 7 statt. Um die Verteilung der AuNP auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche beurteilen zu können sind die präparierten Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren mit dem kommerziellen Referenzkatalysator AUROLite (STREM-Chemicals) im Rahmen einer XPS-Studie verglichen worden. Der AUROLite Katalysator basiert dabei auf P25, welches mit 1 wt% auf 3 nm AuNP nasschemisch beladen wurde. Dabei zeigt sich, dass die Nanopartikel bis zu einer Beladung von 4wt% eine zum AUROLite vergleichbare Verteilung der AuNP auf dem TiO<sub>2</sub> aufweisen (siehe [15 Don]). Die Dispersion der AuNP auf dem TiO<sub>2</sub> wurde mittels XPS, anhand des atomaren Goldanteils auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche, bestimmt [15 Don]). Hierbei wurde der präparierte Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysators (1wt% AuNP – im folgenden Au1wt% genannt) mit der AUROLite-Referenz (ebenfalls 1 wt% AuNP) verglichen. Zu beachten ist, dass der präparierte Au1wt%-Katalysator mit 7,8nm großen AuNP beladen war, während auf dem AUROLite 3 nm AuNP vorlagen [15 Don], [13 Hee]. Die Schlussfolgerung, dass beide Katalysatoren eine vergleichbare Verteilung der Nanopartikel auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche aufweisen, basiert folglich auf dem Vergleich der mittels XPS gemessenen atomaren Goldanteile.

Das Verhältnis dieser ergibt sich beim Vergleich von AUROLite und Au1wt% zu  $N\% = \frac{\text{atomarer Anteils Au (AUROLite)}}{\text{atomarer Anteils Au (Au1wt\%)}} = 2,4$ . Unter Verwendung der AuNP-Durchmesser kann zusätzlich das effektive AuNP Oberflächenverhältnis wie folgt ermittelt werden  $S\% = \frac{\text{Oberfläche AuNP (AUROLite)}}{\text{Oberfläche AuNP (Au1wt\%)}} = \frac{\pi \cdot (3\text{nm})^2 \cdot N_{\text{Au,Aurolite}}}{\pi \cdot (7,8\text{nm})^2 \cdot N_{\text{Au,Au1wt\%}}} = 2,6$ . Entsprechend liegt beim AUROLite-Katalysator eine um den Faktor 2,6 größere Goldoberfläche vor.

<sup>101</sup> Bei der Kooperation erfolgte die Präparation der Au/P25 Katalysatoren sowie die Beladungs- und Größen-charakterisierung der AuNP (ADC, TEM) durch den Autor dieser Arbeit, während die katalytischen Analysen und die oberflächenanalytischen Messungen (XPS, diffuses UV-VIS, Photolumineszenz) durch Weiwen Dong an der RUB durchgeführt wurden.



Im Falle idealer Verteilung der AuNP auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche ohne Agglomeration sollten die Größen N% und S% annähernd denselben Wert aufweisen, während für agglomerierte oder koaleszierte Proben im XPS N%>S% zu erwarten wäre. Hierbei würden bei vorliegender Agglomeration der AuNP in der präparierten Probe, AuNP Oberflächen durch koaleszierte AuNP verdeckt und womit N% ansteige. Im vorliegenden Falle stimmen jedoch beide Messgrößen gut miteinander überein, womit beide Katalysatoren bzgl. der AuNP Verteilung auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche vergleichbar sind. Anhand der in [15 Don] gezeigten Ergebnisse zeigte sich, dass diese Aussage auch bei höheren Beladungen bis 4 wt% gewahrt blieb. Im Falle von AuNP Beladungen >4 wt% zeigte sich eine unterproportionale Zunahme des Gold-Atomanteils [15 Don]. Zusätzlich haben TEM-Untersuchungen ergeben, dass die AuNP-Größe (7,8 nm) im Rahmen des Fehlers, von der Massenbeladung unabhängig ist. Da aus den UV-VIS Untersuchungen eine über den gesamten Bereich zunehmende Beladung hervorging, ist dementsprechend für Beladungen >4 wt% eine etwas geringere Homogenität der Verteilung an AuNP auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche zu erwarten gewesen. Dies konnte in TEM-Untersuchungen (vor Durchführung der katalytischen Reaktion) jedoch nicht bestätigt werden, wobei hierbei üblicherweise keine statistisch belastbaren Aussagen getroffen werden können. Rechnerisch wären bei einer Massenbeladung von 4 wt% im Falle der präparierten 7,8 nm AuNP (unter Berücksichtigung des Footprints<sup>102</sup> der Partikel) ca. 3,9 % der BET Oberfläche des P25 (50 m<sup>2</sup>/g) mit AuNP bedeckt. Im Falle des AUROLite-Katalysators mit 1 wt% an 3 nm AuNP auf P25 sind wiederum etwa 2,7 % der Oberfläche mit AuNP beladen. Folglich könnte die beobachtete Abweichung bei AuNP-Beladungen oberhalb von 4 wt%, wie bereits anhand der UV-VIS und XPS Daten angedeutet, nur mit einer partiellen Agglomeration der AuNP erklärt werden.

Nach dieser vollständigen Charakterisierung wurden die Katalysatoren anschließend durch W. Dong in der AG Muhler (RUB) auf deren katalytische Aktivität hin getestet. Für die Bedingungen, unter denen die katalytische Reaktion erfolgte, wird auf [15 Don], bzw. für weiterführende Hintergründe bezüglich gewählter Reaktionsparameter (z.B. Ethanolkonzentration), auf [13 Hee] verwiesen. Ein exemplarischer Ausschnitt der Ergebnisse zur katalytischen Aktivität ist in Abb. 37A für den Au4wt%-Katalysator gezeigt. Wie zu erwarten steigt die katalytische Aktivität mit zunehmender Reaktionstemperatur an. Im Bereich von 100-120°C wird dabei ein Plateau in der Aktivität beobachtet, welches von einem erneuten Anstieg der Ausbeute bei weiter steigender Reaktionstemperatur gefolgt ist. Dieses Verhalten wurde bei Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren in der selektiven Alkoholoxidation bereits häufiger beobachtet [13 Hee] [10 Sob]. Als mögliche Ursache für diese Beobachtung werden in der Literatur zwei, in unterschiedlichen Temperaturregimen aktive, Sauerstoffspezies diskutiert, wobei die unter geringen Temperaturen aktive Sauerstoffspezies, auf atomar bzw. molekular adsorbierte Sauerstoff-, sowie Peroxo-Spezies, zurückgeführt wird [13 Muh-I] [13 Muh-II] [14 Muh] [10 Sob] [11 Wid]. Andererseits korreliert dieses Verhalten ebenfalls mit einer bei 120 °C – 140 °C zunehmenden Desorptionstendenz von gebildeter Essigsäure, womit, gemäß dem Prinzip von Sabatier, für Temperaturen oberhalb von 120 °C die Vergiftung aktiver Zentren mit gebildetem Produkt bei zunehmender Reaktionstemperatur verringert wird [13 Hee]. Diese Argumentation wird von TPD-Ergebnissen sowie der Beobachtung unterstützt, dass sich die Selektivität der Essigsäureproduktion bei Temperaturerhöhung von 120 °C zu 140 °C überproportional erhöht (während der Anteil an Ethylacetat abnimmt – siehe Abb. 37 A). Hierbei wirken sich die erhöhten Reaktionstemperaturen (>120 °C) vorteilhaft auf die Unterdrückung der Bildung von Ethylacetat aus<sup>103</sup>. Dementsprechend sind für diese Reaktion, Reaktionstemperaturen oberhalb von

<sup>102</sup> Projektionsfläche  $\frac{\pi}{4} \cdot d_{AuNP}^2 / \tilde{\varphi}$  mit  $\tilde{\varphi}$  als Flächenausbeute bei vorliegen einer dichten Packung ( $\tilde{\varphi} = \frac{\pi}{4} = 0,78$ )

<sup>103</sup> Inhibierung der Esterbildung durch Verschiebung des chemischen Gleichgewichts mit steigender Temperatur

120 °C oder geringe Eduktkonzentrationen<sup>104</sup> zur Vermeidung einer Esterbildung, im Zuge von Edukt (Ethanol)  $\leftrightarrow$  Produkt (Essigsäure) Reaktionen, zu bevorzugen.

Um den Einfluss der Beladung auf die katalytische Aktivität (z.B. Ausbeute an Essigsäure) der präparierten Katalysatoren zu bestimmen, ist in Abb. 37 B eine Auftragung der erzielten Ausbeute gegen die Massenbeladung bei ausgewählten Temperaturen gezeigt. Obwohl mit zunehmender AuNP-Beladung des TiO<sub>2</sub> die Anzahl an aktiven Zentren bzw. die Länge des Kontaktbereichs zwischen AuNP und TiO<sub>2</sub> („Perimeter Site“ [07 Aba]) konstant zunimmt, wird kein konstanter Anstieg der Ausbeute, sondern ein Ausbeutemaximum für eine AuNP-Beladung von 4 wt% AuNP beobachtet. Das Maximum der Ausbeute des Au4wt%-Katalysators ist hierbei für erhöhte Reaktionstemperaturen (180°C), im Zuge der voranstehend genannten Gründe (Sauerstoffaktivierung, Essigsäureadsorption Esterbildung) besonders stark ausgeprägt.

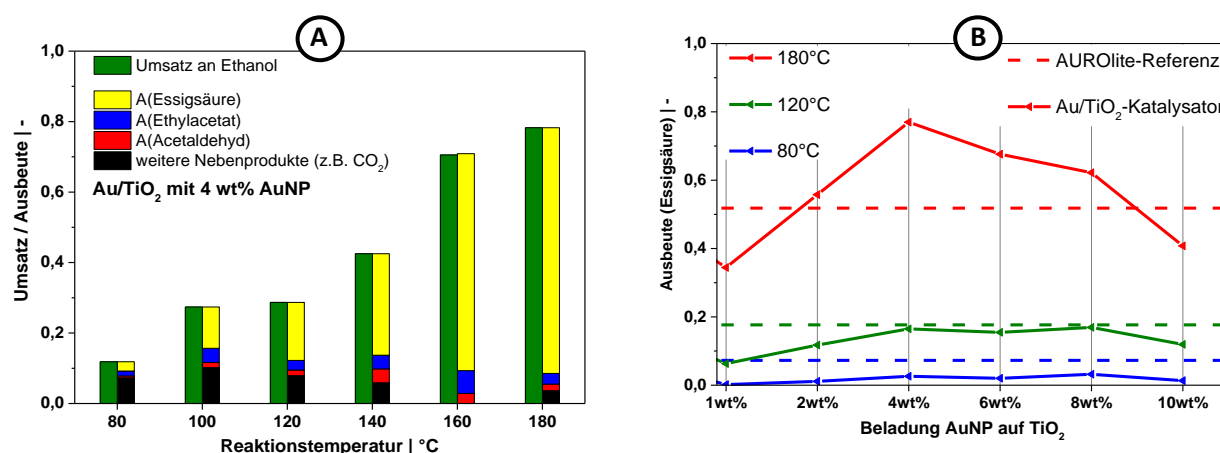


Abb. 37 A: Temperaturabhängigkeit von Umsatz (grüne Balken) bzw. Ausbeute des Au/TiO<sub>2</sub>-4wt%-Katalysators<sup>105</sup>; B: wie A aber Auftragung gegen die AuNP-Beladung<sup>106</sup> [15 Don] .

Um diesen Beladungseffekt deuten zu können muss vorab die Wirkweise der Katalysatoren näher analysiert werden. Einen wesentlichen Stellenwert nehmen hierbei die bereits im Abschnitt 6.3.1 erwähnten AuNP-Defekt-Interaktionen ein, welche in der Literatur häufig auch als Strong-Metal-to-Support-Interaktionen (SMSI) behandelt werden. Diese sind für den Mars-Van-Krevelen Reaktionsmechanismus von wesentlicher Bedeutung, welcher vor allem bei erhöhten Temperaturen oberhalb von 160 °C auftritt [14 Muh]. Diesbezüglich nehmen besonders die entstehenden Sauerstoffdefekte im Kontaktbereich zwischen AuNP und TiO<sub>2</sub>-Oberfläche („Perimeter Site“), bei der Aufklärung zur Reaktivität einen hohen Stellenwert ein [14 Cam] [11 Wid]. Dieser Mechanismus wurde dabei bereits in der Literatur sowohl im Rahmen der umfassend untersuchten und gut verstandenen CO-Oxidation [13 Mae] [14 Sar] [15 Hen] [14 Zen] [01 Abb] als auch der selektiven Oxidationsreaktion [06 Gar] [09 Str] [13 Muh-I] für diesen Katalysatortyp beschrieben. Entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 6.3.1 konnten auftretende SMSI zwischen Sauerstofffehlstellen am TiO<sub>2</sub> und AuNP bereits in zahlreichen unabhängigen DFT-Simulationen rechnerisch postuliert werden [04 Lop] [04 Oka] [03 Hwa].

<sup>104</sup> Geringe Eduktkonzentrationen bedeuten jedoch eine schlechte Raum-Zeit-Ausbeute und hohe Fluidmengen

<sup>105</sup> Adepted from publication [15 Don] with permission from Elsevier. Copyright (2017) Elsevier.

<sup>106</sup> Adepted from publication [15 Don] with permission from Elsevier. Copyright (2017) Elsevier.

Um den Einfluss der SMSI in der vorliegenden Analyse genauer zu klären, und die Herkunft des Maximums bei 4wt% besser zu verstehen, wurden die Natur und die Änderung der Defekthäufigkeit mit der AuNP-Beladung näher untersucht. Neben einer Vielzahl an möglichen chemisorptiven Methoden kann die Defektdichte qualitativ gut durch die einfach zu bestimmende Fluoreszenzaktivität des Materials abgeschätzt werden. Auch wenn diese ‚per se‘ keine quantitativen Werte liefert, eignet sich diese Messtechnik hervorragend zur Bestimmung der relativen Änderung der Defektdichte von vergleichbaren Proben. Entsprechend sind alle Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren mit steigender AuNP-Beladung ebenfalls vor der Reaktion auf deren Fluoreszenzaktivität hin vermessen worden. Die Ergebnisse sind in Abb. 38 zusammengefasst. Die zugrunde liegenden Daten wurden in Anlehnung an [14 Str] zur besseren Quantifizierung, durch eine Basislinie korrigiert und auf das Maximum der Fluoreszenz von reinem P25 normiert. Aus dieser Datenanalyse zeigt sich in Abb. 38 A ein für TiO<sub>2</sub> typischer breiter Emissionspeak, welcher aus mehreren Einzelemissionen im Zuge der Rekombination von Elektron-Lochpaaren (Exzitonen) an unterschiedlichen Defektzentren resultiert [95 Ser].

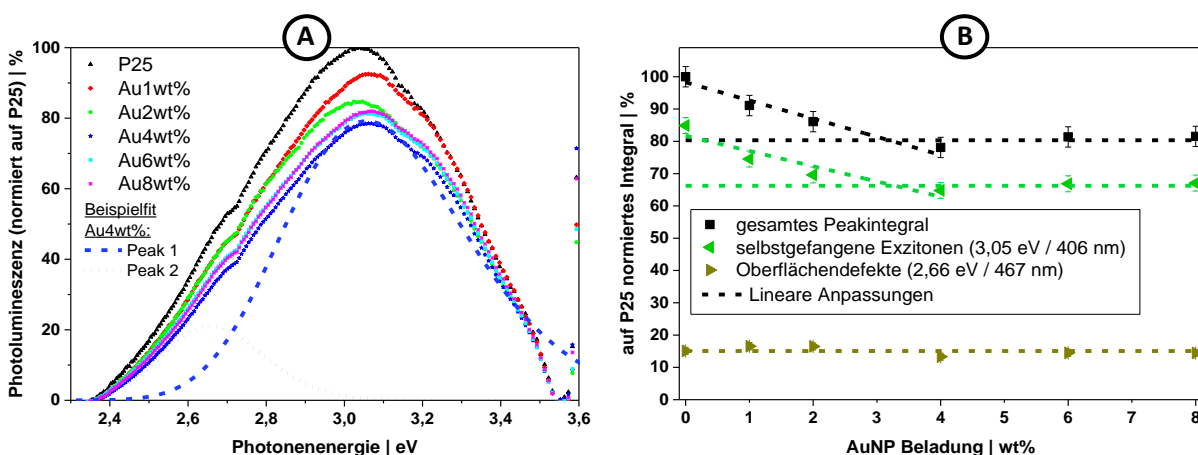


Abb. 38 A: Auf P25 normierte Photolumineszenzdaten für unterschiedliche Goldbeladungen<sup>107</sup> [15 Don]. B: Änderung des Peakintegrals aus A.

Qualitativ können die Einzelemissionen auf zwei wesentliche Arten von Defektzentren zurückgeführt werden. Fluoreszenzphotonen niedrigerer Energie (<2,8 eV / > 440 nm) entstehen dabei vorrangig aus dem Zerfall von Exzitonen an oberflächlichen Sauerstofffehlstellen („Shallow Traps“ - ST), welche typischerweise bei Übergangsenergien im Bereich von ca. 0,5-1 eV unterhalb des Leitungsbandes stattfinden [95 Ser].

Auf der anderen Seite entstammen Fluoreszenzphotonen höherer Energie (>2,8 eV) vorrangig aus dem Zerfall von sogenannten „gefangenen Exzitonen“ („Self Trapped Excitones“ – STE), welche typischerweise im Zuge einer Wechselwirkung von intrinsischen Sauerstoffdefekten und TiO<sub>6</sub>-Oktaedern entstehen und zerfallen [94 Lev] [07 Gao]. Obwohl sich generell das Photolumineszenzsignal von TiO<sub>2</sub> gemäß [95 Ser] aus acht Einzelenergieübergängen zusammensetzt, welche jeweils einer der beiden Gruppen (also ST oder STE) angehören, erfolgte die Peaktrennung in diesem Fall lediglich qualitativ in die beschriebenen Einzelanteile ST oder STE. Hierbei sollte insbesondere der Parameterraum reduziert werden, da für das betrachtete Komposit (P25 als Mischung aus Anatas und Rutil) die genauen Potentiale der einzelnen Defektenergien innerhalb der Bandlücke nicht zweifelsfrei bekannt waren. Als Modellfunktion wurde

<sup>107</sup> Adapted from publication [15 Don] with permission from Elsevier. Copyright (2017) Elsevier.

eine Gaußfunktion (3 Parameter *Lage* –  $\lambda_0$ ; *Breite* –  $\sigma$ ; *Amplitude* –  $I$ ) angesetzt. Zur besseren Vergleichbarkeit zu literaturbekannten Daten ist der STE-Peak am Peakmaximum der in Abb. 38A gezeigten Datenpunkte orientiert worden. Hintergrund dieser Vorgehensweise ist die sehr gute Übereinstimmung der dabei gefundenen Emissionsenergien des STE-Peaks (von 3,03 – 3,06 eV | 406 – 409 nm) mit den bereits in der Literatur berichteten Peakpositionen der gefangenen Exzitonen (STE) auf TiO<sub>2</sub> (406nm [14 Str] bzw. 415nm [13 Cao]). Für die oberflächlichen Sauerstofffehlstellen (ST) konnte ebenfalls in Übereinstimmung mit literaturbekannten Werten eine Energie von 2,63 – 2,66 eV (466 -471 nm) berechnet werden (Vergleiche [95 Ser] [14 Str], [13 Cao] [07 Gao]). Aus der Integration und Normierung der Gaußfunktionen beider Emissionsanteile (STE und ST) auf die Gesamtemission von reinen P25 konnte abschließend die relative Änderung  $\frac{I_{x\text{wt}\%}}{I_{P25}}$  der jeweiligen Defektdichten ermittelt werden. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in Abb. 38 B zusammen mit der Summe beider Einzelemissionen dargestellt. Man erkennt darin deutlich, dass die Gesamtemission (in Schwarz), wie bereits erwähnt, mit steigender Beladung hin zu 4 wt% abnimmt. Das Ergebnis aus Abb. 38 B korreliert dementsprechend mit dem in Abb. 37 B gefundenen Selektivitätsmaximum des Au4wt%-Katalysators. Zusätzlich zeigt sich anhand der in Abb. 38 B gezeigten Einzelfluoreszenzanteile der beiden Defektarten, dass diese Abnahme ausschließlich auf der Besetzung von hochenergetischen STE-Zentren basiert, während die weniger energiereichen ST nicht durch die AuNP-Beladung beeinflusst werden. Dabei sind ab einer Massenbeladung von 4wt% scheinbar alle für die AuNP zugänglichen STE-Zentren durch AuNP besetzt worden. Ein ähnlicher Effekt wurde ebenfalls entsprechend der XPS-Daten angedeutet. Somit scheint die Beladung der Oberfläche mit bis zu 4wt% (bezogen auf die 7,8 nm AuNP) zum Auftreten von selektiv an Defektzentren adsorbierten AuNP zu führen. Entsprechend der Wirkhypothese aus Abschnitt 6.3.1 könnte diese selektive AuNP-Abscheidung an Defektzentren durch die gewählten elektrostatisch inhibierten Trägerungsbedingungen begünstigt worden sein.

Um diesen Sachverhalt genauer zu vertiefen, wurde eine Modellrechnung vorgenommen, welche in Anlehnung an die Rechnung aus Abschnitt 6.3.1 die Dichte an zugänglichen Defekten mit der Oberflächenladungsdichte der TiO<sub>2</sub>-Partikel korreliert. Dazu mussten jedoch vorab einige Grundannahmen getroffen werden, um diese Modellrechnung zu ermöglichen. Eine dieser Annahmen basiert auf der bereits mehrfach angeführten, aus DFT-Simulationen stammenden Erkenntnis, dass die Adsorption von AuNP vor allem an Defektzentren und deren Umgebung begünstigt, stattfindet. Typische veröffentlichte Rechnungen ergaben in diesem Zusammenhang eine AuNP-Adsorptionsenthalpie von ca. 1,5-3 eV/Defekt [04 Lop] [03 Hwa] [04 Oka] [02 Vit]. Im Unterschied hierzu werden für die Adsorption an defektfreien Bereichen der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche meist nur Adsorptionsenthalpien kleiner 0,6 eV berichtet [03 Hwa] [04 Oka], womit die Adsorption der AuNP an den Defektzentren bevorzugt stattfinden wird. Um einen optimalen Belegungsgrad in Anlehnung an Abschnitt 6.3.1 durch eine Modellrechnung berechnen zu können, müssen folgende Beziehungen angenommen werden:

1. Die während der Trägerung bzw. für die Defektdichte relevante TiO<sub>2</sub>-Partikelgröße entspricht nicht dem Ferrettdurchmesser der TiO<sub>2</sub>-Partikel, sondern dem mittels ADC bestimmten anzahlgewichteten hydrodynamisch wirksamen Partikeldurchmesser (50,0 nm ; PDI = 0,21)
2. An einem Defekt können durch die dissoziative Adsorption von Wasser bis zu zwei Hydroxylgruppen entstehen [09 Bon] [01 Nør]
3. Folgend aus Punkt 2 entspricht die relevante Defektdichte gemäß der halben Oberflächenladungsdichte, welche sich wiederum anhand der am P25 (im Vergleich zum Hombikat II) im Überschuss vorliegenden Zahl an Lewissäure-Zentren gemäß dem Modell von

Ohshima [10 Ohs] über das effektive Zetapotential von P25 (am isoelektrischen Punkt von Hombikat II) berechnen lässt (siehe Abschnitt 6.3.1).

4. Nur 20% der lumineszierenden Defekte (siehe Abb. 38 B) können durch AuNP direkt besetzt und blockiert werden und tragen damit zur Steigerung der katalytischen Aktivität bei
5. Die restlichen 80% der Defekte wirken koordinativ auf die AuNP-Adsorption, tragen jedoch nur unwesentlich zur katalytischen Reaktion bei

Die Modellhypothesen sind dabei durchaus kritisch zu betrachten und sollten durch weitergehende Analysen belegt werden. Insbesondere die Hypothesen 3 und 5 sind mittels zukünftigen Untersuchungen durch quantifizierende Chemisorptionsuntersuchungen wie der RFC (N<sub>2</sub>O Reactive Frontal Chromatographie [09 Str]) verifizierbar. Vorversuche dazu wurden dabei an dem in [09 Str] berichteten Messaufbau durchgeführt. Diese waren im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht erfolgreich, da auf eine Einstellung der Partikelgröße durch Pressen und Sieben auf eine ca. 250 µm<sup>108</sup> Fraktion verzichtet wurde. Entsprechend traten aufgrund der geringen TiO<sub>2</sub>-Partikelgröße und dem folgenden hohen Druckverlust, mit hoher Wahrscheinlichkeit Kurzschlussströmungen des N<sub>2</sub>O im Pulverbett auf. Somit kam es zu keinem ausreichenden Kontakt zwischen N<sub>2</sub>O und P25, weshalb am Detektor vorrangig N<sub>2</sub>O (statt N<sub>2</sub>) detektiert wurde. Entsprechend muss in Folgeuntersuchungen eine vorgelagerte, an P25- und Hombikat-Nanopulvern angepasste, Methodenentwicklung zur Messung der Defektdichte durchgeführt werden, welche den Rahmen dieser Arbeit überstiegen hätte.

Unter Annahme der genannten Wirkhypothesen sowie der für P25 in Abschnitt 6.3.1 gefundenen Defektdichte von  $15,75 \pm 2,8 \cdot \frac{\text{Defekte}}{\text{Partikel}}$  sind die 20% der lumineszierenden Defekte genau dann beladen, wenn  $3,15 \pm 0,56 \cdot \frac{\text{Defekte}}{\text{P25 Partikel}}$  vorliegen. Für die AuNP mit 7,8 nm Durchmesser ( $m_{\text{AuNP}} = 4,27 \cdot 10^{-18} \text{ g}$ ) sowie den P25-Partikeln mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 50 nm ( $m_{\text{P25}} = 2,77 \cdot 10^{-16} \text{ g}$ ), ergibt sich damit über  $\theta = \frac{N \cdot m_{\text{AuNP}}}{N \cdot m_{\text{AuNP}} + m_{\text{P25}}} \cdot 100 \%$  (mit dem Fehler  $\Delta\theta = \frac{(\theta + \theta^2)}{N} \cdot \Delta N$ ) eine Massenbeladung von  $4,63 \pm 0,86 \text{ wt\%}$ . Diese vorgeschlagene Struktur-Aktivitäts-Korrelation könnte damit die gefundene optimale Massenbeladung erklären. Zum Beweis der Wirkhypothesen sowie der darauf basierenden Modellrechnung sind jedoch weitere grundlegendere Untersuchungen (z.B. RFC) notwendig.

### 6.3.3. Besonderheiten von „ab initio“ ligandenfreien Katalysatorstrukturen

Beim Vergleich der präparierten Katalysatoren mit dem kommerziellen Referenzkatalysator (AUROLite), zeigte sich aus Abb. 37 A in Abschnitt 6.3.2, dass der AUROLite-Katalysator (3nm AuNP mit 1 wt%), in Bezug zum Au1wt% (7,8nm AuNP), eine höhere Ausbeute an Essigsäure in der betrachteten Reaktionszeit erreichte. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Partikelgrößen, zeigt sich, dass der AUROLite-Katalysator mit 1wt% an 3nm AuNP, im Vergleich zum präparierten Au1wt% mit 7,8nm AuNP, die 17,6-fache Anzahl an Goldnanopartikeln an dessen Oberfläche aufweist. Um die Katalysatoraktivität objektiv zu bewerten und Beladungs- sowie Partikelgrößeneffekte zu berücksichtigen, wird in der Katalysatorforschung statt der Angabe der Ausbeute typischerweise die Turn-Over-Frequency (TOF) herangezogen.

<sup>108</sup> Die Größe der TiO<sub>2</sub>-Aggregate war im hier vorliegenden Fall gemäß ADC Messung im Bereich von 50 nm bis 300 nm

Zur Berechnung der TOF wird die erreichte Ausbeute (in Stoffmenge an Produkt) sowohl auf die Reaktionszeit als auch die Zahl an aktiven Zentren normiert. Da für den vorliegenden Reaktionsmechanismus die Länge der reaktiven Zone („*Perimeter Site*“) wesentlich den Umsatz beeinflusst, wird die Zahl an aktiven Zentren mit der Länge des „*Perimeter Site*“ korreliert (siehe Skizze in Abb. 8 auf Seite 24) [13 Muh-I] [13 Muh-II]. Es sei hierbei darauf hingewiesen, dass durch diese Normierung nur die hier verwendeten Katalysatoren vergleichbar sind. Ein Vergleich mit in der Literatur beschriebenen TOF anderer Reaktionen ist folglich nicht möglich. Um eine derartige Vergleichbarkeit herzustellen, wären nicht triviale Messungen zur Zahl an aktiven Zentren je AuNP notwendig.

Die unter den voranstehenden Annahmen ermittelte Änderung der TOF ist in Abb. 39 A vergleichend zwischen dem AUROLite-Katalysator und den synthetisierten Katalysatoren gegenübergestellt. Man erkennt deutlich, dass der AUROLite-Katalysator, verglichen zum laserbasierten 1wt% Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysator, bei Temperaturen oberhalb von 120°C eine geringere katalytische Aktivität aufweist. Des Weiteren fällt auf, dass die TOF für die präparierten Katalysatoren mit steigender Beladung logarithmisch (man beachte die logarithmische Skalierung der Ordinate) abfällt. Dies korreliert mit einer für die Adsorption von ligandenfreien Nanopartikeln bereits in der Literatur berichteten Freundlich-Isotherme [12 Wag] [14 Mar]. Hierbei nimmt die Adsorptionsenthalpie ebenfalls logarithmisch mit steigender Beladung an NP ab. Unter der Annahme einer Korrelation zwischen Adsorptionsenthalpie und Reaktivität, führt eine erhöhte Beladung des TiO<sub>2</sub> mit Nanopartikeln somit zwar zu einer zunehmenden Zahl an aktiven Zentren (höhere Länge der aktiven Zone), jedoch ebenfalls zu einer sinkenden Aktivität der jeweils hinzukommenden Nanopartikel (der aktiven Zentren).

Um die Wechselwirkung von AuNP und TiO<sub>2</sub> besser zu verstehen, wurde zusätzlich zu den bereits vorgestellten analytischen Methoden, das Adsorptions- bzw. Zersetzungsverhalten von Essigsäure auf Au1wt%, AUROLite bzw. reinem P25 untersucht.

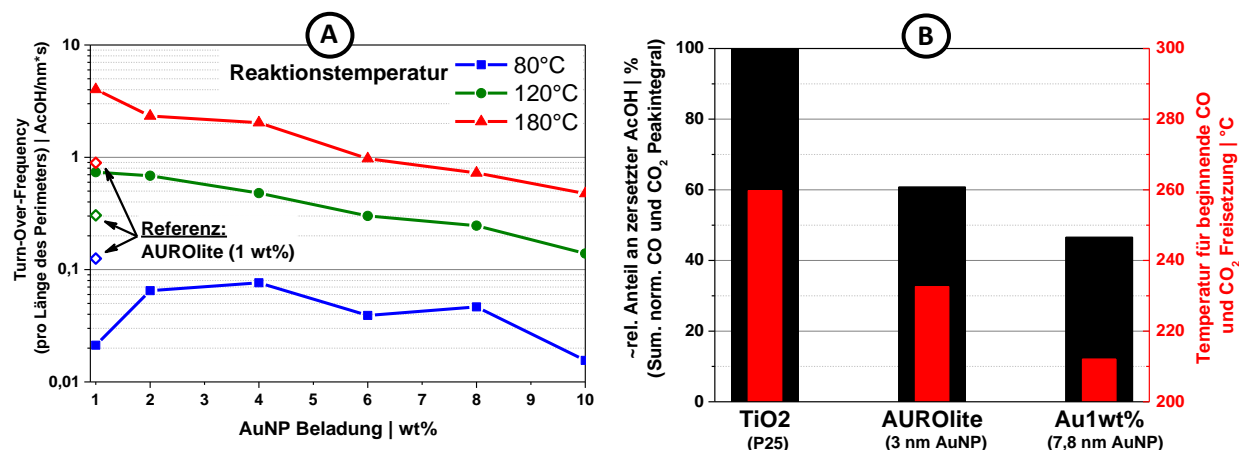


Abb. 39 A: Turn-Over-Frequency der präparierten Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren bei steigender Massenbeladung dargestellt für drei Reaktionstemperaturen. B: Temperatur-programmierte Desorption (TPD) von Essigsäure<sup>109</sup>.

Die Untersuchung fand im Rahmen einer Temperatur-Programmierten-Desorption (TPD) mit Essigsäure statt. Die Rohdaten sind im Anhang der Veröffentlichung von Dong et al. gezeigt [15 Don]. Aufbauend darauf wurde in Abb. 39 B das Integral der freigesetzten CO- und CO<sub>2</sub>-Menge bzw. die Temperatur für die

<sup>109</sup> Beide Darstellungen sind in Anlehnung an die in [15 Don] publizierten Daten adaptiert worden, stellen jedoch neuwertige und eigenständige Ergebnisse dar.

beginnende CO- bzw. CO<sub>2</sub>-Freisetzung berechnet. Aus Abb. 39 B ist deutlich zu erkennen, dass an reinem P25 besonders viel Essigsäure adsorbiert vorliegt bzw. während des Temperaturprogramms zersetzt wird. Die Anwesenheit von AuNP reduziert wiederum die Menge an desorbiertem CO und CO<sub>2</sub>, was dafür spricht, dass die AuNP-Adsorptionszentren für Essigsäure (z.B. Sauerstofffehlstellen) blockieren, oder die thermische Zersetzung von Essigsäure im gesamten betrachteten Temperaturbereich bis 430 °C inhibieren [13 Muh-II]. Letzteres scheint im Rahmen der katalytischen Aktivität der Katalysatoren, sowie der Tatsache, dass die geringste Freisetzung von CO und CO<sub>2</sub> für die größeren 7,8 nm AuNP (im Vergleich zu 3 nm AuNP) Partikel beobachtet wird als eher unwahrscheinlich.

Die Temperatur, bei welcher die CO- bzw. CO<sub>2</sub>-Freisetzung beginnt, ist im Falle des reinen P25 zu sehr hohen Temperaturen von 260°C hin verschoben. Aufgrund der katalytischen Aktivität der AuNP ist die Zersetzungstemperatur jedoch bei Anwesenheit von AuNP deutlich reduziert. Im Vergleich von AUROLite (3 nm AuNP) und lasergeneriertem Katalysator (7,8 nm) wird wiederum die kleinste Temperatur für die beginnende Zersetzung bei den 7,8 nm AuNP beobachtet. Hierfür können zwei mögliche Ursachen benannt werden:

- A) Entsprechend dem bei der TOF gefundenen Zusammenhang weisen die 7,8 nm Partikel eine höhere Oxidationsaktivität auf
- B) Aufgrund der höheren Partikelgröße ist die Adsorptionenthalpie von CO und CO<sub>2</sub> für die 7,8 nm Partikel im Vergleich zu den 3 nm Partikeln reduziert

Eine genaue Trennung beider Effekte ist nicht möglich. Dennoch deutet die Korrelation der TPD-Ergebnisse sowie die signifikant bessere TOF bereits eine höhere zentrenspezifische Aktivität der präparierten Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren an. Hierbei lassen die TPD-Ergebnisse eine geringere Tendenz zur Katalysator-vergiftung durch die präparierten Katalysatoren vermuten. Eine ähnliche Argumentation wurde bereits in Abschnitt 6.3.2 in Bezug auf das bei Reaktionstemperaturen von 100-120°C gefundene Reaktivitätsplateau gewählt.

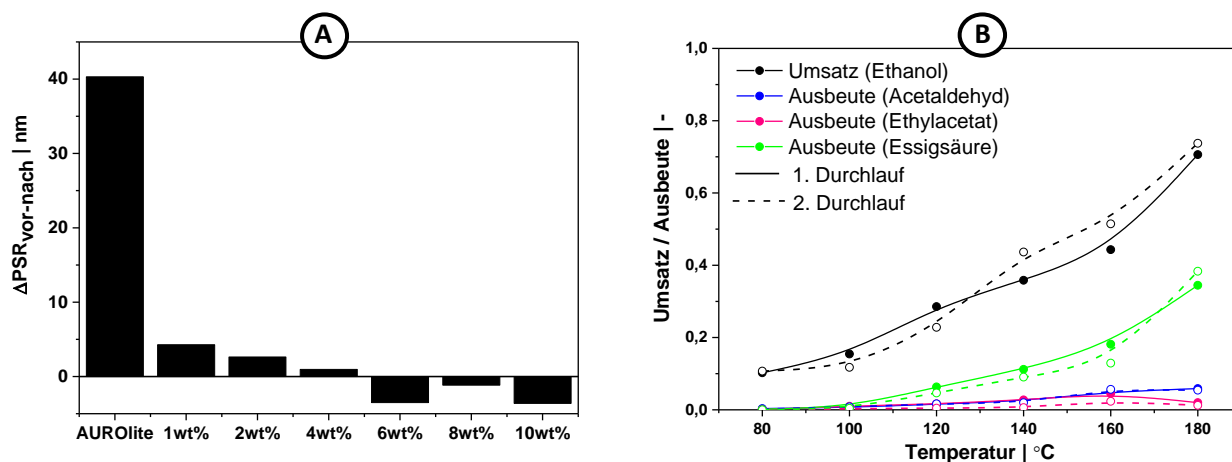


Abb. 40 A: Differenz der Peakposition der AuNP-Plasmonenresonanz (vor abzüglich nach der Reaktion)<sup>110</sup>. B: Mehrfachdurchläufe des Au1wt%-Katalysators zur Prüfung der Alterungsvorgänge während der Reaktion<sup>111</sup> [15 Don].

<sup>110</sup> Adepted from publication [15 Don] with permission from Elsevier. Copyright (2017) Elsevier.

<sup>111</sup> Adepted from publication [15 Don] with permission from Elsevier. Copyright (2017) Elsevier.

Einen weiteren interessanten Aspekt für den Vergleich der unterschiedlichen Katalysatoren stellt deren Prozessstabilität über mehrere Reaktionszyklen dar. Einen Indikator für die Stabilität des Katalysators kann in diesem Falle durch eine Streulichtmessung erhalten werden, mit welcher die Lage der Plasmonenresonanz (SPR) des Goldes verfolgt werden kann. Ein Auszug solcher Messdaten ist in Abb. 87 A (siehe Anhang Seite 200) sowohl für die lasergenerierten Katalysatoren als auch den AUROLite-Katalysator, im Vergleich vor und nach der Reaktion, gezeigt. Die SPR Bande selbst gilt dabei als Indikator für die Partikelgröße wobei eine Verschiebung der SPR-Bande durch ein Partikelwachstum erklärt werden kann. Betrachtet man die in Abb. 40 A gezeigte Änderung der SPR-Bande vor und nach der Reaktion<sup>112</sup>, kann man beim AUROLite Katalysator eine signifikante Rot-Verschiebung um 40nm beobachten. Diese deutet auf ein starkes Partikelwachstum / Agglomeration der AuNP am AUROLite hin, welches jedoch nach den Versuchen nicht mehr durch TEM-Analysen verifiziert wurde. Aktuelle Untersuchungen von Dayte et al. an Platinkatalysatoren deuten hierbei auf eine Alterung durch auf der Trägeroberfläche mobile Atomspezies sowie Ostwaldreifung durch ionische Materialspezies im Rahmen von Redoxprozessen hin [13 Dat].

Wie in Abb. 40 A zu sehen, weisen alle gemäß Abschnitt 6.3.1 präparierten Proben (selbst bei, im Vergleich zum AUROLite, 10-facher AuNP Beladung) keine derartige signifikante Verschiebung des SPR Peaks auf. Dies deutet auf eine gute Stabilität der lasergenerierten Katalysatoren hin. XRD und TEM Untersuchungen, welche in [15 Don] veröffentlicht worden sind, ergaben ähnliche Ergebnisse. Entsprechend besteht für die präparierten Katalysatoren, besonders bei Massenbeladungen unter  $\leq 4 \text{ wt}\%$ , eine sehr gute Stabilität. Für hohe Beladungen zeigen die in Dong et al. veröffentlichten TEM und XRD Ergebnisse bei 10wt% wiederum eine vorliegende Wachstumstendenz der AuNP [15 Don]. Die dabei beobachteten Aggregatstrukturen können im Zuge der geringen Temperaturen  $< 180^\circ\text{C}$  nicht durch Sinterprozesse von mobilen und agglomerierten Partikeln entstanden sein, weshalb Reifungsprozesse auf Basis von mobilen Atomspezies und Ostwaldreifung, gemäß Dayte et al., wahrscheinlich sind [13 Dat]. Im Vergleich zum AUROLite wirkten sich die wenigen gefundenen Aggregate hierbei jedoch nicht signifikant auf die Position der Plasmonenresonanz aus. Umso kritischer ist die Verschiebung der Plasmonenresonanz des AUROLite von 530 nm auf 567 nm zu betrachten, da dies auf eine sehr hohe Zahl an Aggregaten ( $> 30 \text{ nm}$ ) hindeutet. Aus dem Vergleich von Simulierten SPR-Peaks von AuNP auf  $\text{TiO}_2$  (gezeigt in Abb. 87 B im Anhang auf Seite 200) deutet dies auf eine Vergrößerung der mittleren AuNP Größe von 3 nm auf 60 nm<sup>113</sup> hin. Hierbei sei angemerkt, dass gemäß dem Vergleich von theoretisch und experimentell ermitteltem UV-VIS-Spektrum (siehe Abb. 87 B im Anhang auf Seite 200) im Falle der experimentellen Daten ein signifikant breiterer Plasmonenresonanzpeak resultiert, was auf eine Breite Partikelgrößenverteilung hindeutet.

Zusammenfassend konnte in diesem Abschnitt gezeigt werden, dass die hier präparierten lasergenerierten Nanopartikel, verglichen mit dem literaturbekannten Referenzsystem AUROLite, trotz der größeren Nanopartikel eine höhere Aktivität (TOF) sowie Stabilität aufweisen. Dieser Effekt könnte sowohl auf eine ungehinderte Interaktion zwischen ligandenfreien Nanopartikeln und  $\text{TiO}_2$  als auch eine verminderte Vergiftungstendenz durch Produktspezies wie der gebildeten Essigsäure zurückgeführt werden. Bezogen auf den Einfluss der AuNP Beladung auf die Ausbeute an Essigsäure (Produkt aus der selektiven Ethanol-Oxidation) wurde diesbezüglich eine maximale Ausbeute im Falle von 4 wt% AuNP gefunden. Anhand einer Modellrechnung wurde darauf aufbauend die Hypothese aufgestellt, dass dieses Optimum der Ausbeute bei 4 wt% AuNP auf die Besetzung aller Sauerstofffehlstellen durch AuNP (im

<sup>112</sup> Berechnet aus den SPR-Maxima der UV-VIS Messung (siehe Abb. 87 A im Anhang auf Seite 200)

<sup>113</sup> Dies entspricht einem Zusammenschluss von sechstausend 3 nm AuNP



---

Falle von 4 wt%) zurückzuführen ist. Diesbezüglich sind jedoch weiterführende Untersuchungen notwendig, um diese Hypothese als Struktur-Aktivitäts-Korrelation anerkennen zu können. Durch einen Recycle-Test (Abb. 40 B) wurde gezeigt, dass die lasergenerierten Katalysatoren mit geringer Beladung ihre Aktivität beibehalten, während im Falle der 10wt%-Katalysatoren eine etwas verminderte Aktivität im zweiten Reaktionszyklus beobachtet wurde [15 Don]. Die leichte Katalysatordesaktivierung bei hoher AuNP-Beladung könnte auf verstärkte Reifungseffekte im Zuge der hohen AuNP-Anzahl zurückzuführen sein. Durch den Vergleich der Oberflächenplasmonenresonanz (SPR-Bande) der AuNP vor und nach der Reaktion konnte dabei jedoch für die lasergenerierten AuNP nur eine geringe Veränderung ( $\Delta SPR < 5nm$ ) der optischen Eigenschaften festgestellt werden. Im Vergleich dazu wurde im Falle des kommerziellen AUROLite-Referenz-Katalysators eine signifikante Verschiebung der SPR-Bande von 530 nm auf 567 nm beobachtet, was unter Anwendung der Mie-Theorie auf ein Wachstum von Teilen der AuNP von 3 nm auf ca. 60 nm hindeutet. Diese Destabilität des AUROLite-Katalysators (1 wt% mit 3 nm AuNP) könnte dabei im Vergleich zum lasergenerierten Au1wt%-Katalysator (7,8 nm AuNP) auf die um den Faktor 17 höhere Anzahl an auf der Oberfläche vorliegenden AuNP im AUROLite zurückzuführen sein. Entsprechend impliziert diese Untersuchung, dass die Massenbeladung nicht pauschal festgelegt, sondern gemäß der Partikelgröße an die Zahl an aktiven Zentren angepasst werden sollte, um eine hohe Aktivität als auch Stabilität zu gewährleisten. Entsprechend muss eine optimale Massenbeladung immer sowohl an die Zahl der aktiven Zentren als auch die Partikelgröße angepasst sein.

---

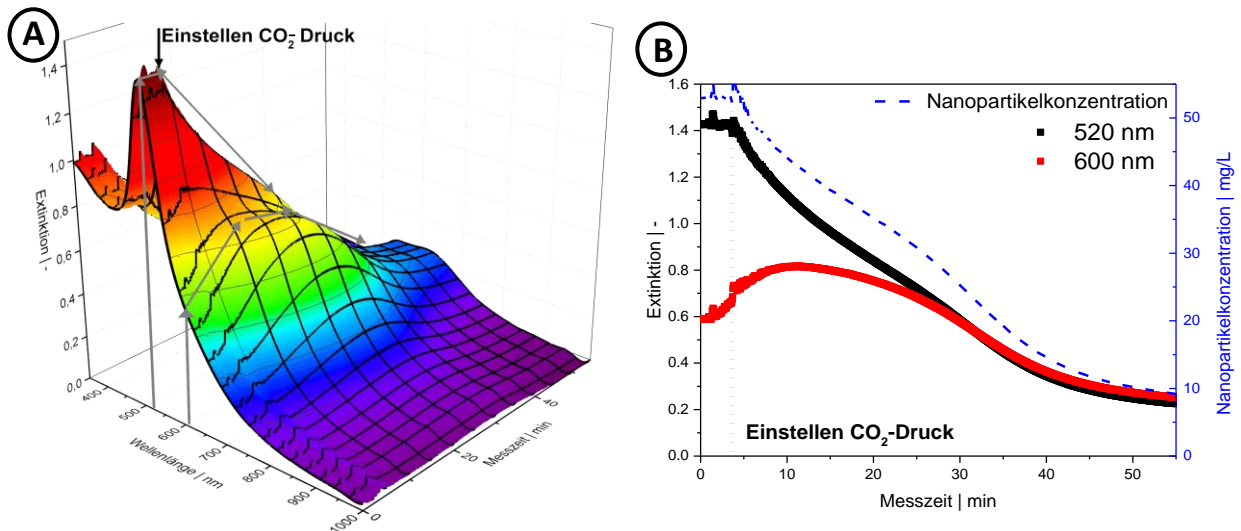
## **7. Funktionalisierung mesoporöser Mikropartikel mit lasergenerierten Nanopartikeln unter Einsatz von überkritischem CO<sub>2</sub>**

Im vorangehenden Teil der Arbeit ist die gesamte Prozesskette zur lasergestützten Herstellung und katalytischen Anwendung dieser heterogenen, unporösen Katalysatoren betrachtet worden. Das Spektrum reichte hierbei von Produktivitätsbetrachtungen innerhalb von Synthese und Nachbehandlung (Größeneinstellung) über die Vertiefung grundlegender Prozesse während der Nanopartikeldeposition an unporösen, katalytisch relevanten Trägerstrukturen hin zur katalytischen Testreaktion und deren weiterführende Untersuchung bezüglich einer möglichen Struktur-Aktivitäts-Korrelation.

Sollen mit dem dabei vorgestellten wasserbasierten Trägerungsverfahren nanoporöse Katalysatormedien mit Nanopartikeln funktionalisiert werden, sind jedoch im Zuge der geringen Diffusionskoeffizienten von Nanopartikeln in flüssigen Medien hinein in poröse Strukturen wesentliche Transportlimitierungen zu erwarten. Entsprechend soll in diesem Abschnitt der Arbeit ein innovatives bisher noch nicht erprobtes Verfahren zu Deposition von lasergenerierten Nanopartikeln hinein in mesoporöse Trägerstrukturen erarbeitet werden. Hierbei sollen überkritische Medien (überkritisches CO<sub>2</sub>), welche gegenüber flüssigen Medien überlegene Stofftransportgeschwindigkeiten aufweisen zum Einsatz kommen. Entsprechend sind im ersten Versuchsteil Bedingungen zu erarbeiten, um eine Überführung von in flüssigem Medium mittels Laserablation hergestellten Nanopartikeln unter Ausschluss von Agglomerationsprozessen zu realisieren. Im Anschluss daran kann im anschließenden Versuchsteil die Trägerungskinetik und die Depositionseffizienz der Nanopartikel an geeigneten porösen Strukturen untersucht werden, um das Potential dieses innovativen Konzepts in Bezug auf zukünftige Untersuchungen zu erarbeiten.

### 7.1. Einfluss von überkritischem CO<sub>2</sub> auf wässrige ligandenfreie Goldnanopartikelkolloide

Um einen Phasentransfer des wässrigen Kolloids in die überkritische CO<sub>2</sub>-Phase (sc. CO<sub>2</sub>) zu realisieren, wurde der in Abschnitt 5.2 beschriebene Versuchsaufbau eingesetzt. Durch die zeitaufgelöste Analyse der optischen Eigenschaften des Kolloides mittels UV-VIS-Analytik, konnten sowohl die Partikelkonzentration und Stabilität des wässrigen Kolloides sowie eventuell phasentransferierter Nanopartikel in der darüberstehenden überkritischen CO<sub>2</sub>-Phase zeitaufgelöst untersucht werden. Da jedoch nur ein Faserspektrometer-Setup zur Verfügung stand, konnte abhängig vom experimentellen Hintergrund entweder die überkritische Phase oder das Goldkolloid untersucht werden. Das eingesetzte Goldkolloid ist hierbei unter den in Abschnitt 6.1 beschriebenen Bedingungen hergestellt worden.



**Abb. 41 A:** Zeitlichen Änderung des UV-VIS-Spektrums eines wässrigen Goldkolloides bei 40 °C und 100 bar CO<sub>2</sub>-Druck; **B:** 2D-Ausschnitt aus A bei 520 nm und 600 nm.

Zur Realisierung der Experimente wurden 10ml AuNP in Wasser (50 µg/mL) in die Hochdruckzelle gegeben und die Zelle anschließend druckdicht verschlossen. Anschließend ist der Innendruck der Zelle unter konstantem Rühren bei 40 °C mit CO<sub>2</sub> auf 100 bar erhöht worden. Die sich bildende überkritische CO<sub>2</sub>-Phase (Dichte: ca.  $0,63 \frac{g}{cm^3}$ ) überschichtet dabei die Wasserphase, welche die AuNP enthält. Während in der überkritischen Phase zu keiner Zeit ein Goldsignal detektiert werden konnte, wurde jedoch im vorgelegten AuNP-Kolloid eine voranschreitende Agglomeration der AuNP beobachtet. Ein Beispiel dafür ist in Abb. 41 A und B gegeben. Abb. 41 A zeigt den zeitlichen Verlauf des gemessenen UV-VIS-Spektrums in einer 3D-Darstellung (Z – Extinktion | Y – Wellenlänge | X – Messzeit). Es zeigt sich hierbei, dass das Plasmonenresonanz-Signal (Peak bei etwa 520 nm siehe Markierung in Abb. 41 A) zeitlich abnimmt. Des Weiteren ist bei 600 nm ein Anwachsen der Extinktionsbande zu beobachten, was auf eine Agglomeration der AuNP hindeutet. Zum einfacheren Vergleich sind in Abb. 41 B die maximale Extinktion des Plasmonenresonanzpeaks der AuNP sowie die Extinktion bei 600 nm dargestellt. Das Agglomeratwachstum, welches vereinfacht durch die Absorptionsbande bei 600 nm gekennzeichnet ist, durchläuft dabei ein Maximum. Die anschließend abnehmende Extinktion deutet entsprechend auf eine parallel zur Agglomeration stattfindende Nanopartikelabscheidung (z.B. an der Zellinnenwandung oder Röhreinheit) hin. Die Flockulation der Nanopartikel wurde hingegen nicht beobachtet (konstante Extinktion für >800 nm). Zur Quantifizierung der Nanopartikelabscheidung wurde in Abb. 41 B auf der

rechten Achse die Nanopartikelkonzentration eingezeichnet. Diese errechnete sich aus der Extinktion bei 380 nm unter Berücksichtigung der zuvor eingestellten optischen Weglänge von 20 mm sowie einem Extinktionskoeffizient, welcher für Wasser zu  $8,9 \cdot 10^{-4} \frac{\text{L}}{\text{mg}} \cdot \frac{1}{\text{mm}}$  (siehe Abb. 88 im Anhang auf Seite 201) bestimmt wurde. Entsprechend Abb. 41 B scheint unter dem angelegten CO<sub>2</sub>-Druck eine zeitlich korrelierte Bildung von Agglomeraten stattzufinden (Extinktionsanstieg im Bereich von 600 nm). Um einen Phasentransfer der Nanopartikel zu gewährleisten ist diese Instabilität des Nanopartikelkolloides hingegen hinderlich, weshalb im Folgenden die genaueren Ursachen für die Agglomeration der Nanopartikel ergründet und die Agglomeration möglichst unterdrückt werden soll.

Da die Nanopartikelstabilität signifikant vom pH-Wert des Kolloides abhängt, welcher wiederum mit der Menge an im Wasser gelöstem CO<sub>2</sub> korreliert, wurde die Stabilität der AuNP sowohl in Abhängigkeit vom CO<sub>2</sub>-Partialdruck, als auch der Temperatur untersucht. Es ist hierbei zu erwarten, dass eine Temperaturerhöhung sich, insbesondere im Zuge der erhöhten kinetischen Energie der Nanopartikel, negativ auf deren kolloidale Stabilität auswirken, da die kinetische Nanopartikelenergie linear mit der Temperatur ansteigt, während die stabilisierende Debye-Länge resultierend aus der DLVO-Theorie mit steigender Temperatur nur gemäß einer Wurzelfunktion zunimmt [12 Doa]. Um die im Folgenden durchgeführten Untersuchungen übersichtlicher darzustellen, werden die gemessenen UV-VIS-Spektren aufgrund der hohen Zahl an Spektren nicht mehr im Einzelnen gezeigt. Stattdessen wurden die Spektren mithilfe eines selbst erstellten Matlab-Skriptes, entsprechend den Ausführungen im Anhang ab Seite 203, in einen Primärpartikel- und einen Agglomeratanteil rechnerisch aufgespalten. Diese Berechnung der beiden Anteile basiert im Wesentlichen auf der Separierung des plasmonischen Absorptionsanteils vom restlichen Extinktionssignal im Wellenlängenbereich von 400-700 nm. Dies wird durch Einführung einer Basislinie (Spline) erreicht. Der plasmonische Anteil kann daraufhin mittels kumulativem Gauß-Fit in einen Primärpartikelanteil der SPR (bei 520 nm – 530 nm) und einen Agglomeratanteil (bei 590 nm – 650 nm) aufgespalten werden. Das Integral der Einzelpeaks wird anschließend im Rahmen der weiteren Auswertung als proportionale Größe der Primärpartikel- und Agglomeratkonzentration gehandhabt<sup>114</sup>. Nähere Details dazu sowie eine genauere bebilderte Beschreibung des Vorgehens ist im Anhang ab Seite 203 zusammengefasst. Dieses Auswerteverfahren war notwendig, um neben den Einzelanteilen des Extinktionssignals, Instabilitäten der Basislinie des Spektrums im Zuge von Gasblasen und anderen Streuungsfaktoren (wie später die Trägerpartikel) berücksichtigen zu können. Aufgrund solcher undefinierten Verschiebungen der Basislinie<sup>115</sup> war die Verwendung der Extinktion bei 380 nm als Konzentrationsäquivalent nicht möglich.

Eine Auswertung der zeitlichen Signaländerung des Peakintegrals der Primärpartikel in Abhängigkeit von CO<sub>2</sub>-Druck sowie Zelltemperatur ist exemplarisch in Abb. 42 A dargestellt. Hierbei wird für das Peakintegral der Primärpartikel eine annähernd exponentielle Abnahme mit zunehmender Versuchszeit gefunden. Dieser Verlauf stimmt qualitativ mit der Änderung der Extinktion in Abb. 41 B überein, konnte jedoch im Gegensatz zur Extinktion bei 380 nm für alle in den folgenden Abschnitten diskutierten Spektren zu jedem Zeitpunkt bestimmt werden. Da die genauen Hintergründe für die Destabilität der AuNP bisher noch nicht bekannt sind, wurde die Abklingfunktion des Peakintegrals der Primärpartikel vereinfacht durch eine Exponentialfunktion gemäß  $Y = Y_0 + A \cdot e^{-K_{Ab} \cdot t}$  angepasst. Die Abklingrate  $K_{Ab}$  kann dabei als das Äquivalent zur Geschwindigkeitskonstanten einer Kinetik 1. Ordnung gewertet werden.

<sup>114</sup> Ein partikelgrößenabhängiges „Bleaching“ ist aufgrund von  $d_{AuNP} > 3$  nm ausgeschlossen

<sup>115</sup> Z.B. durch zunehmende Verunreinigung des Sichtfensters während des Experiments

Ein Vergleich der ermittelten Abklingraten, sowie deren mittlerer statistischer Fehler<sup>116</sup> ist in Abb. 42 B gezeigt. Daraus geht hervor, dass die Abklingrate sowohl bei steigender Temperatur als auch steigendem Druck im Rahmen des mittleren statistischen Fehlers eine kaum signifikante Tendenz aufweisen. Der große Fehler kann dabei jedoch, wie im Folgenden noch gezeigt wird, auf unkontrolliert freigesetzte ionische Verunreinigungen aus dem direkten Kontakt von Kolloid und Messzelle zurückgehen. Dementsprechend ist ein Zusammenhang zwischen dem hohen Fehler und diesen Verunreinigungen denkbar. Unter Vernachlässigung des Fehlers spiegelt der Trend jedoch die zu erwartende ansteigende Destabilität der Kolloide im Zuge eines mit steigendem CO<sub>2</sub>-Druck sinkendem pH-Wert bzw. Anstiegs der Ionenstärke (Henry-Gesetz) sowie einer temperaturabhängigen Erhöhung der kinetischen Energie (bei Temperaturanstieg) wieder.

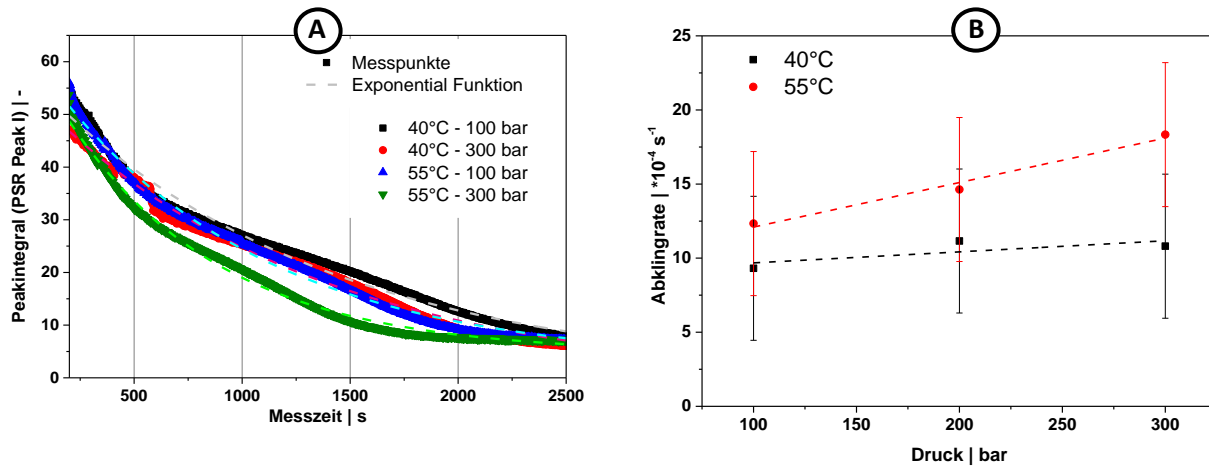


Abb. 42 A: Auszug der mittels Exponentialfunktion gefitteten Peakintegrale. B: Einfluss von Druck und Temperatur auf die Abklingrate der Nanopartikelkonzentration während des Hochdruckprozesses.

Um diese Interpretation genauer zu bewerten, wurde die Änderung des pH-Wertes mit steigendem CO<sub>2</sub>-Druck unter Anwendung der Henderson-Hasselbalch Gleichung<sup>117</sup> für verschiedene Drücke berechnet. Die im Wasser unter Gleichgewichtsbedingungen für verschiedene Drücke gelöste Menge an CO<sub>2</sub>, wurde an dieser Stelle nicht nach dem Gesetz von Henry, sondern mit Daten aus [12 Spr] bestimmt ( $T = 50\text{ °C}$ ). Die Säurekonstante für CO<sub>2</sub> ist dabei mit einem pKs Wert von 6,35 angenommen worden [05 HCP]. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Abb. 43 B gezeigt. Man erkennt deutlich, dass sich der pH-Wert vor allem im Bereich von 0 bar - 50 bar sehr stark ändert, während dieser im betrachteten Druckbereich von 100 bar – 300 bar CO<sub>2</sub> nur unmerklich abnimmt und dabei einen pH-Wert von ca. 3,1 aufweist.

<sup>116</sup> Berechnet aus 3 Wiederholungsmessungen je Temperatur- und Druckeinstellung (Konfidenzintervall = 95%)

<sup>117</sup>  $pH = pKs + \log_{10} \left( \frac{c_{H_3O^+}}{c_{CO_2,aq}} \right)$  mit  $c_{H_3O^+} = \sqrt{c_{CO_2,aq} \cdot 10^{-pKs}}$  wobei die Konzentration an physikalisch gelöstem CO<sub>2</sub> ( $c_{CO_2,aq}$ ) aus dem in Abb. 43 B gezeigtem Stoffmengenanteil  $x_{CO_2,aq}$  an gelöstem CO<sub>2</sub> gemäß  $c_{CO_2,aq} = c_{H_2O} \cdot \frac{x_{CO_2,aq}}{1-x_{CO_2,aq}}$  berechnet wird.  $x_{CO_2,aq}$  entstammt dabei Ergebnissen von Springer et al. [12 Spr]. Die Stoffmengenkonzentration von Wasser beträgt hierbei  $c_{H_2O} = \frac{\rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} = 55,4 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ .

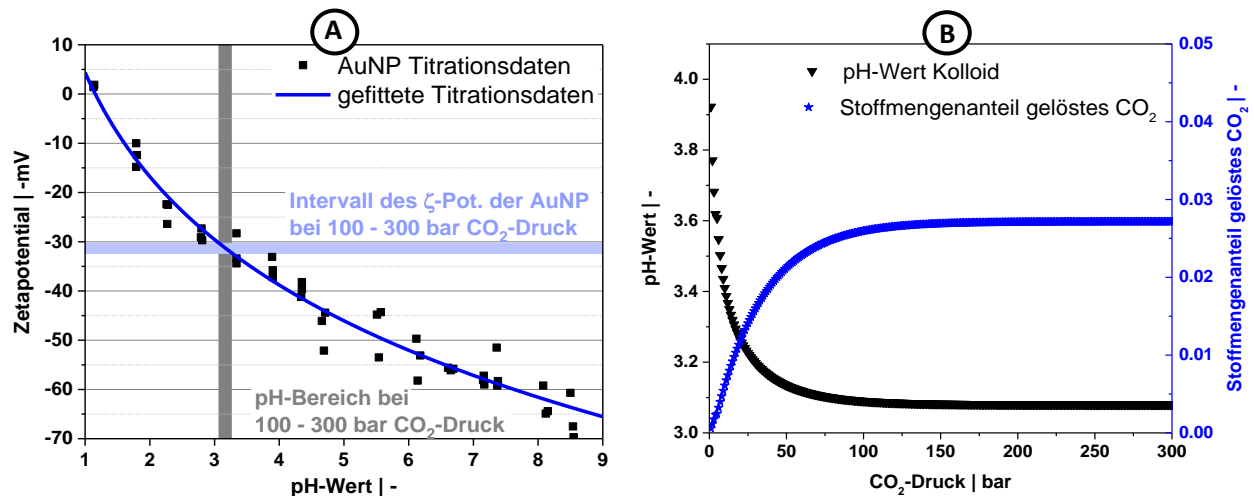


Abb. 43 A: Abhängigkeit des Zetapotentials der AuNP mit dem pH-Wert; B: berechnete Änderung des pH-Wertes mit zunehmendem CO<sub>2</sub>-Druck im Zuge der Absorption von CO<sub>2</sub>-Gas im wässrigen AuNP Kolloid.

Berücksichtigt man die Abhängigkeit des Zetapotentials der AuNP vom pH-Wert kann somit abgeschätzt werden, dass die Goldnanopartikel unter den betrachteten Bedingungen (100 bar – 300 bar) ein Zetapotential von etwa -31 mV aufwiesen. Um die Stabilitätsgrenze der AuNP's abzuschätzen, wird das reduzierte Zetapotential  $\hat{\zeta} = \frac{\zeta \cdot e}{k_B \cdot T}$  herangezogen. Unter der Annahme, dass eine ausreichende kolloidale Stabilität bei  $\hat{\zeta} = 1$  vorliegt, entspricht die Stabilitätsgrenze dem Punkt, an dem die thermische Energie der Nanopartikel ( $k_B T$ ) gerade der elektrostatischen Abstoßung der Nanopartikel ( $\zeta_{crit} e$ ) entspricht. Die Energieverteilung der AuNP gemäß Boltzmann bleibt dabei unberücksichtigt. Mit diesem Kriterium ergeben sich abhängig von der gewählten Versuchstemperatur, kritische Zetapotentiale von  $\zeta_{crit} = 27,0$  mV (@40 °C) und  $\zeta_{crit} = 28,3$  mV (@55 °C). Da die Grenzwerte vom Betrag her kleiner als das aus Abb. 43 A ermittelte Zetapotential unter den gegebenen Druckbedingungen ausfallen, ist die Nanopartikelinstabilität nicht ausschließlich durch die pH-Wert Änderung erklärbar.

Dementsprechend wäre unter Vernachlässigung der vorliegenden Ionenstärke (0,1 mM NaCl) eine ausreichende Stabilität der wässrigen Goldkolloide selbst bei 55 °C und 300 bar zu erwarten gewesen.

Gemäß den Ausführungen im Anhang (ab Seite Abb. 88) konnte die Ursache mit großer Sicherheit auf eine zusätzliche Freisetzung von Ionen aus der Hochdruckzelle zurückgeführt werden, welche beim Kontakt mit Wasser unter überkritischen Bedingungen stattfindet. Die gesättigte CO<sub>2</sub>-Wasser-Lösung scheint dabei die HP-Zelle trotz der hohen verwendeten Stahlgüte (V4A-Stahl), bei direktem Kontakt unter Ionenfreisetzung zu korrodieren. Korrosionsrückstände (z.B. Rost) konnten bei optischer Begutachtung des Zellinneren jedoch nicht gefunden werden. Möglicherweise sind die korrodierenden Stellen optisch nicht zugänglich sondern verdeckt. Nichtsdestotrotz konnte dieser Effekt nach dessen Identifizierung durch das zukünftige Arbeiten in einem eingelassenem Glasliner bei zukünftigen Experimenten vermieden werden. Mit diesen gewonnenen Erkenntnissen konnten die Versuche zur Überführung der AuNP aus der Wasserphase in die sc. CO<sub>2</sub>-Phase bei ausreichender AuNP Stabilität wiederholt werden. Ein Übergang der AuNP aus der wässrigen in die sc. CO<sub>2</sub>-Phase konnte unter den Versuchsbedingungen selbst über mehrere Stunden hinweg jedoch nicht beobachtet werden.

Weiterführend zu den wässrigen AuNP-Kolloiden sind die Ursachen und Einflussgrößen der beobachteten Agglomerationsprozesse der AuNP in Wasser unter Einfluss einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre

untersucht worden. Die ausführlichen Ergebnisse sind im Anhang ab Seite 205 zusammengefasst. Es stellte sich heraus, dass sowohl die Bildungsgeschwindigkeit als auch die Größe und Menge der Agglomerate wesentlich durch die Art und Konzentration von im Kolloid gelösten Kationen abhängt. Dreiwertige Kationen, welche eine hohe Ladungsdichte besitzen, verursachen hierbei nach Einbringen der wässrigen Kolloide in eine CO<sub>2</sub>-Atmosphäre den größten Agglomerationseffekt. Wird die CO<sub>2</sub>-Atmosphäre entfernt und das restliche gelöste CO<sub>2</sub> aus dem Kolloid entfernt, stoppt der Agglomerationprozess, womit kolloidal stabile AuNP-Agglomerate gewonnen werden können. Die optischen Eigenschaften dieser Agglomerate sind je nach eingestelltem Agglomerationsgrad durch eine deutlich verbreiterte Absorptionsbande im Bereich von 550 nm-650 nm geprägt, wobei sie die Farbe des Kolloides kontinuierlich mit steigendem Agglomerationsgrad von Rot hin zu Blau verändert. Folglich kann aus den im Anhang ab Seite 205 gezeigten Ergebnissen geschlussfolgert werden, dass eine kontrollierbare Agglomeration durch den Einsatz von höherwertigen Kationen und CO<sub>2</sub> erreicht werden kann. Durch ein anschließendes hier nicht mehr durchgeführtes Laserschmelzen ist zusätzlich die Erzeugung von ligandenfreien sphärischen Nanopartikeln mit Partikelgrößen im Bereich von 40 nm-60 nm denkbar, welche als ideale Referenzmaterialien z.B. im Bereich der oberflächenverstärkten Ramanspektroskopie (SERS) einsetzbar wären [17 Zha-I].

## **7.2. Überführung von Nanopartikeln in die überkritische CO<sub>2</sub>-Phase durch Einsatz von primären Alkoholen und Ketonen**

### **7.2.1. Herstellung von Goldnanopartikeln in unterschiedlichen Lösungsmitteln**

Da eine Überführung der AuNP aus wässriger Phase in die sc. CO<sub>2</sub>-Phase nicht erfolgreich möglich war<sup>118</sup>, wurde im Folgenden der direkte Einsatz unterschiedlicher Lösungsmitteln als Trägermedium zur Überführung der Nanopartikel untersucht. Ziel war es hierbei die Nanopartikel durch einen Lösungsprozess von sc. CO<sub>2</sub> und organischem Trägermedium zu erreichen und damit die Nanopartikel in eine überkritische Phase bestehend aus sc. CO<sub>2</sub> und darin gelöstem organischen Medium zu überführen. Das Nanopartikelkolloid musste dazu jedoch vorab durch Laserablation im kontinuierlichen Durchfluss in dem zu betrachtenden Lösungsmittel hergestellt. Bei den Lösungsmitteln wurden sowohl drei protische Lösungsmittel der homologe Reihe Methanol, Ethanol und Isopropanol als auch Aceton als polares aprotisches Lösungsmittel ausgewählt, um eine systematische Untersuchung zu gewährleisten. Die Ablation wurde wie bereits in Abschnitt 5.1 beschrieben im kontinuierlichen Durchfluss bei einem Volumenstrom von  $50 \frac{ml}{min}$  unter Einsatz eines fokussierten Nanosekunden-Lasers (Edgewave) bei 25,7 W | 1000 Hz und 7 ns Laserpulsen durchgeführt. Abb. 44 A zeigt die nach der Ablation ermittelte hydrodynamische Größe der Nanopartikel abhängig vom gewählten Lösungsmittel.

Hierbei ist zu erkennen, dass die AuNP-Partikelgröße mit zunehmender Eluentstärke ansteigt. Der Polydispersionsindex auf der rechten Achse zeigt dabei, dass außer im Fall von Methanol in allen anderen Fällen eine monomodale Nanopartikelgrößenverteilung (erkennbar am  $PDI < 0,3$ ) erhalten wurde. Vergleichbare Beobachtungen sind bereits in der Literatur gut dokumentiert [06 Ame] [12 Chr] [06 Til] [12 Boy] [15 Gök]. Insbesondere Tilaki et al. [06 Til], Boyer et al. [12 Boy] und Gökce et al. [15 Gök] haben in diesem Zusammenhang die unterschiedlichen Partikelgrößen auf die physikochemischen Eigenschaften der Lösungsmittel zurückgeführt.

---

<sup>118</sup> siehe Kapitel 7.1

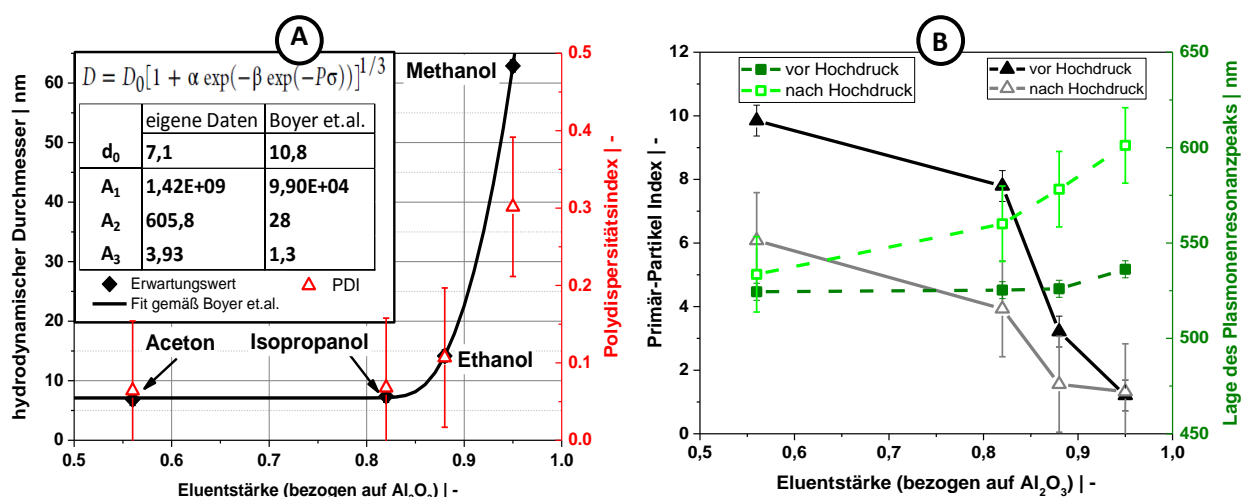


Abb. 44 A: Einfluss der Solvenspolarität (Eluentstärke) auf den hydrodynamischen AuNP-Durchmesser und die Monodispersität (PDI) während PLAL. Die Daten wurden gemäß dem Modell aus [12 Boy] gefittet. B: Optische Eigenschaften der AuNP aus A.

Während Tilaki et al. den Effekt im intrinsischen Dipol-Moment des Solvens-Molekül suchen, erklären Boyer et al. und Gökce et al. den Effekt unter Verwendung verschiedener Polaritätsindizes. Boyer et al. argumentieren dabei, dass das Lösungsmittel während der Nanopartikelnukleation einen „Screening Effekt“ analog den ionischen Spezies im wässrigen System ausübt [12 Boy] [14 Mer], womit die stabilisierende Nanopartikelladung mehr oder weniger stark, abhängig von der Polarität des Lösungsmittels abgeschwächt wird. Die Definition des Begriffes „Solvens-Polarität“ ist dabei jedoch nicht näher erläutert. Durch einen Vergleich der von Boyer et al. als „Solvens-Polarität“ aufgetragenen Messdaten mit verschiedenen Literaturwerten zeigt sich, dass das darin angewendete Polaritätsäquivalent, die häufig bei der HPLC verwendete Eluonsstärke eines Lösungsmittels, bezogen auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> darstellt. Gökce et al. verwendeten wiederum die Definition des Polaritätsindex nach Snyder als Polaritätsäquivalent.

Während sich beide Ansätze zwar auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Referenz beziehen, sind die Zahlenwerte der Indizes und die Beziehungen der einzelnen Spezies relativ zueinander je nach Definition unterschiedlich, wobei beide Definitionen im Vergleich zueinander keine lineare Korrelation aufweisen (Abb. 100 im Anhang). Zusätzlich zu den unterschiedlichen gewählten Definitionen der genannten Autoren, beschreiben Reichard et al. die Polarität auf Basis der Änderung der optischen Eigenschaften eines solvatochromischen organische Sondenmoleküls [76 Rei].

Um den Vergleich der hier gefundenen Ergebnisse zur PLAL-bezogenen Literatur zu wahren, wurde im vorliegenden Fall die Definition gemäß Boyer et al. übernommen [12 Boy]. Wie in Abb. 37 A dargestellt, kann eine zu [12 Boy] äquivalente Korrelation für die Auftragung der hydrodynamischen Partikelgröße gegen die Eluonsstärke (Polarität) gefunden werden. Basierend auf einem von Boyer et al. postulierten Wirkmechanismus entwickelten die Autoren ein Modell, welches die Partikelgröße abhängig von einer Reihe an Prozesskenngrößen (z.B. Kollisionsrate oder Nukleationsdauer) und Materialkennzahlen (z.B. Bindungsenergie, Solvensviskosität sowie der Eluentstärke) beschreibt [12 Boy]. Dieses Modell ist im Anhang ab Seite 218 beschrieben und erweitert worden. Gemäß diesen Ausführungen (siehe Anhang Seite 218) stellt der Parameter  $A_1 = (N_0 - N_1)$  eine qualitative Maßgröße für die absolute Änderung der Nanopartikelanzahl während der Koagulationsphase dar, welche wiederum stark von der Zahl an Nanopartikeln bzw. der ablatierten Masse und damit von den gewählten Laserparametern abhängt



(folglich andere Werte in [12 Boy]). Berücksichtigt man wiederum die mit jedem Laserpuls ablatierte Masse und nimmt gleichzeitig eine Massenkonstanz während der Koagulation (kein Masseverlust) sowie eine Kugelgeometrie an, kann daraus die folgende Gleichung formuliert werden:

$$m_0 = m_1 = N_0 \cdot \rho \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d_0^3 = (N_0 - A_1) \cdot \rho \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d_1^3 \quad \text{Gl. 17}$$

Wobei der Index „0“ bzw. „1“ die Zustände zum Beginn sowie zum Ende des Koagulationsprozesses widerspiegeln. Durch Umstellen von Gleichung 17 kann damit über den Parameter  $A_1$  die Ausgangspartikelgröße für alle in Abb. 44 A betrachteten Lösungsmitteln unter Berücksichtigung des gravimetrisch bestimmten Massenabtrags an Gold je Laserpuls ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 7 zusammengefasst.

**Tab. 7 Zusammenfassung der mittels Gleichung 17 berechneten Partikelgröße  $D_0$  zum Beginn der Primärpartikel-Koagulation**

	Abtrag pro Puls [g/Puls]	D1 [nm]	D0 [nm]
Methanol	1,44E-08	62,9	10,0
Ethanol	3,14E-08	14,2	10,7
Isopropanol	3,32E-08	7,4	7,0
Acetone	2,33E-08	6,9	6,5

Daraus geht hervor, dass der zu Beginn der Primärpartikel-Koagulation vorliegende AuNP-Durchmesser für alle betrachteten Lösungsmitteln eine ähnliche Größenordnung von 6-10 nm aufweist. Des Weiteren ist die Änderung der Partikelgröße vor allem im Falle hoher Polaritäten (Methanol) besonders stark ausgeprägt. Dieser Trend stimmt ebenfalls mit dem in Abb. 44 A gezeigten PDI-Wert überein, was z.B. im Falle von Methanol einen ausgeprägteren Koagulations-Mechanismus unterstützt.

In Abb. 44 B wurde zusätzlich zum hydrodynamischen Partikeldurchmesser, die aus den UV-VIS-Spektren ermittelte Lage des Plasmonenresonanzpeaks (rechte Achse – grüne Datenpunkte) sowie der Primärpartikelindex (linke Achse – schwarze Datenpunkte) aufgetragen. Letzterer gibt dabei das Ausmaß an vorkommenden Agglomeraten an. Dabei sind zusätzlich bereits Ergebnisse mit aufgeführt, welche sich nach einem auf die Kolloide angewendeten Hochdruckprozess ergaben, auf die jedoch erst später genauer eingegangen werden soll. Aus Abb. 44 B (Daten vor Hochdruck) ist klar ersichtlich, dass die Zahl an Agglomeraten (sinkender PPI) mit zunehmender Eluationsstärke (Polarität) des Lösungsmittels ansteigt. Dies ist äquivalent zu den Ergebnissen aus Tab. 7, wonach die meisten Agglomerate (kleiner PPI) im Falle von Methanol auftreten sollten. Dies untermauert das Modell von Boyer et al. und den postulierten Abschirmungseffekt von stabilisierenden Ladungen an der Nanopartikel-oberfläche durch polarere Lösungsmittel. Zusätzlich wird dieser Trend qualitativ<sup>119</sup> anhand der Lage des SPR-Peaks in Abb. 44 B (vor Hochdruck) fortgeführt, wobei eine Rotverschiebung des SPR-Peaks mit einer höheren Partikelgröße einhergeht.

Zusammenfassend zeigte sich in diesem Abschnitt, dass diese ganzheitliche Betrachtung von Boyer et al. unter Verwendung der empirischen Polarität, welche die Lösungsmittel Eigenschaften wie Permittivität, Dipolmoment und Benetzungseigenschaften widerspiegelt, auftretende Solvenseffekte gut beschreibt

<sup>119</sup> Hierbei erfolgte jedoch bisher keine Korrektur des Einflusses der unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten der jeweils betrachteten Lösungsmittel.

[12 Boy]. Im vorliegenden Fall konnte das Modell von Boyer et al. (für fs-Laserpulse und Cobalt-Nanopartikel) mit Blick auf die Vorgänge für die ns-Laserablation von AuNP bestätigt werden. Des Weiteren wurde durch eine Erweiterung des Modells die Größe der Primärpartikelkeime vor deren Koagulation in der Kaviationsblase für die verwendeten Solventien abgeschätzt. Dennoch mussten dazu mehrere Hypothesen aufgestellt werden, welche einer näheren Überprüfung bedürfen. Hierbei ist insbesondere die Annahme, dass die Temperatur der Nanopartikel während der Koagulation mit 550 K (Spinodalttemperatur von Wasser) approximiert werden kann, zu nennen. Durch Verifizierung der Annahmen könnte das Modell in Zukunft helfen, das Verständnis der Nanopartikelformierung während der Laserablation in organischen Solventien zu vertiefen. Unabhängig von der Modellierung konnte in diesem Versuchsabschnitt die Herstellung von AuNP in verschiedenen Lösungsmitteln erreicht werden, womit diese für die folgenden Versuche zur Überführung der AuNP in sc. CO<sub>2</sub> zur Verfügung standen.

### **7.2.2. Einsatz von Phasenhomogenisierung zur Überführung von Nanopartikeln in überkritisches CO<sub>2</sub>**

Um die Überführung der lasergenerierten AuNP in die überkritische CO<sub>2</sub>-Phase zu untersuchen, wurden je Experiment 2 ml des gemäß dem vorherigen Abschnitt in verschiedenen Lösungsmitteln hergestellten Kolloides nach deren Charakterisierung direkt in der Hochdruckzelle (Gesamtvolumen 11,8 ml) bei 40 °C vorgelegt und mit 200 bar CO<sub>2</sub> Druck beaufschlagt. Alle Lösungsmittel waren unter diesen Bedingungen vollständig im sc. CO<sub>2</sub> löslich. Druck und UV-VIS Signal wurden mit einer Zeitauflösung von einer Sekunde je Messpunkt (Druckmessung) bzw. drei Sekunden je Messpunkt (UV-VIS) verfolgt. Die UV-VIS Messung erfolgte in diesem Fall am unteren Messanschluss der Zelle, um eine mögliche Überführung zu detektieren. Für das gewählte Füllvolumen von 2 ml lag der Füllstand ca. 5 mm unterhalb dieser Messposition, womit direkt nach dem Einbringen der Probe (vor Druckaufgabe) kein Goldsignal im UV-VIS detektiert wurde. Nach der erfolgten Druckaufgabe ist die Probe durch einen Magnetrührer bei 450 RPM für 20 Sekunden dispergiert worden, um die Überführung von Lösungsmittel und AuNP in die überkritische CO<sub>2</sub>-Phase herbeizuführen. Anschließend erfolgte eine Ruhezeit von 5 Minuten, um eventuelle Agglomerationsprozesse zu verfolgen. Nach dieser Ruhezeit wurde erneut der Magnetrührer eingeschaltet, um die Stabilität des Kolloides unter Dispergierbedingungen zu untersuchen.

Die Ergebnisse der Überführungsexperimente in unterschiedlichen Lösungsmitteln sind in Abb. 45 zusammengefasst. Die Messpunkte stellen das Peakintegral des SPR-Peaks dar, welches entsprechend dem im Anhang ab Seite 203 gezeigten Auswerteverfahren bestimmt wurde. Die gestrichelten Linien zeigen den Zellinnendruck und markieren damit den Zeitpunkt für welchen die Druckaufgabe erfolgte und überkritische Bedingungen (für CO<sub>2</sub> ab ca. 74 bar und 31°C) in der Messzelle vorlagen. Anhand der gestrichelten Linien ist zu erkennen, dass die Druckaufgabe ca. 20s nach Versuchsbeginn startet. Der Druck der CO<sub>2</sub>-Flasche betrug je nach Füllstand der Flasche 50-55 bar. Nachdem der Flaschendruck erreicht war, wurde der Restdruck über eine manuell bediente Druckspindel aufgebaut (Vergleiche Messaufbau Abb. 16). Der in Abb. 45 eingezeichnete braune Pfeil kennzeichnet den Zellinnendruck, bei welchem der überkritische Zustand des CO<sub>2</sub> erreicht wurde.

Es fällt auf, dass das erste Goldsignal (eingezeichnete Messpunkte) genau dann detektiert wurde, sobald der CO<sub>2</sub>-Druck den kritischen Druck von CO<sub>2</sub> erreichte. Dieses fällt jedoch im Vergleich zum restlichen Experiment noch sehr klein aus. Diese erste Beobachtung eines optischen AuNP-Signals in der sc. CO<sub>2</sub>-Phase, selbst ohne Verwendung des Magnetrührers, ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Verwirbelung der Kolloidoberfläche im Zuge der Druckerhöhung zu zurückzuführen. Die ursächliche

Turbulenz wird dabei durch die hohe Strömungsgeschwindigkeit des einlaufenden CO<sub>2</sub> während der Druckerhöhung hervorgerufen. Entsprechende Druckgradienten während der Druckerhöhung konnten aus den zeitlich verfolgten Drucksignalen zu 30 bar/min – 200 bar/min ermittelt werden und waren abhängig vom Grad der CO<sub>2</sub>-Verflüssigung in der Druckspindel sowie der angewendeten Spindelvorschubgeschwindigkeit. Da sich der Flüssigkeitsspiegel nur ca. 5 mm unterhalb des UV-VIS-Detektors befindet, reichen diese Wirbel, welche bereits dispergierte AuNP enthalten, bis in den Detektionsbereich. Nach Abklingen der Wirbel (Minute 3-4) ist entsprechend ein Teil des Lösungsmittels inklusive Kolloid im Detektionsbereich verteilt, womit sich dieses erste in Abb. 45 beobachtete Messsignal selbst ohne Einschalten der Dispergiereinheit erklären lässt.

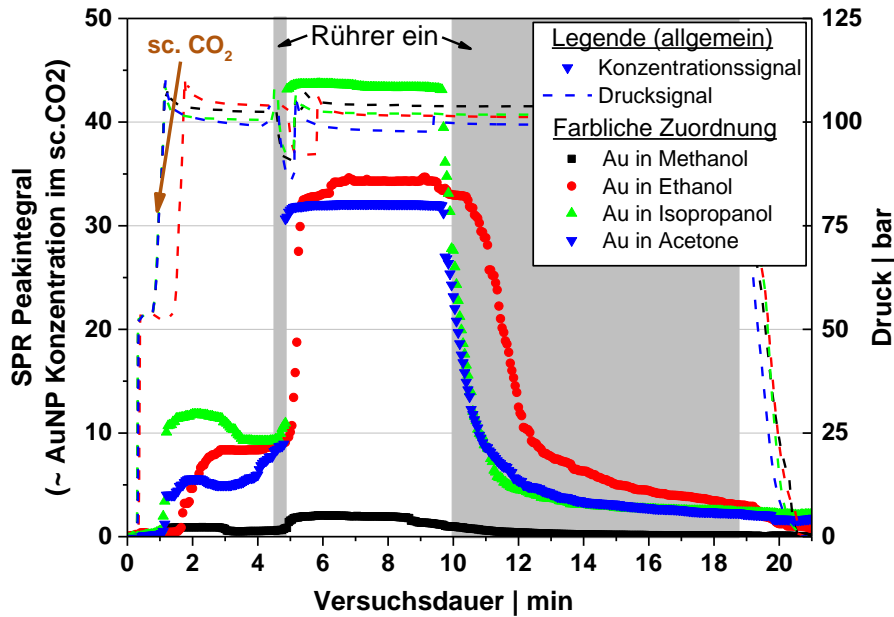


Abb. 45 Überführungsexperiment der AuNP aus unterschiedlichen Lösungsmitteln.

Da jedoch weiterhin ein Großteil des Nanopartikelkolloides und des Lösungsmittels noch nicht dispergiert worden, findet die eigentliche Homogenisierung erst durch einen intensiven Mischvorgang bei 450 RPM statt. Die Zeitintervalle, zu denen der Rührer eingeschaltet war, sind in Abb. 45 grau markiert. Während des Dispergierprozesses zur Kolloidüberführung (Minute 4,5-5) beträgt die Rührer-Reynoldszahl unter Berücksichtigung von Viskosität und Dichte der sich ergebenden Lösungsmittel- / CO<sub>2</sub>-Mischung (im Fall von Aceton)  $Re_R = 6440$  und zeigt damit einen teilweise turbulenten Übergangsbereich an. Die Berechnung der Reynolds-Zahl erfolgt anhand der Definition in der folgenden Gleichung:

$$Re_R = \frac{\hat{N} \cdot d_R^2 \cdot \rho_{sc}}{\eta_{sc}} \quad \text{Gl. 18}$$

Hierbei symbolisiert  $\hat{N}$  die Rührerdrehzahl in Umdrehungen pro Sekunde,  $d_R$  den Rührerdurchmesser von 0,01 m,  $\rho_{sc}$  die interpolierte Dichte der Mischung aus Aceton und CO<sub>2</sub> sowie  $\eta_{sc}$  die interpolierte Viskosität der Mischung aus Aceton und CO<sub>2</sub>. Die Interpolation von Viskosität und Dichte der Mischung aus Aceton und sc. CO<sub>2</sub> erfolgte auf Basis von Messdaten aus [07 Kun], wobei diese als lineare Abschätzung gemäß dem gewählten Druck, Temperatur und Massenanteil an Aceton durchgeführt wurde. Anhand der vorab berechneten Rührer-Reynoldszahl wird somit wie bereits angedeutet ein eine

erhöhte Turbulenz erzeugt, welche im Bereich des Rührorgans (Magnetrührstab) stark ausgeprägt sind und somit die AuNP sowie das Solvens im gesamten Zellvolumen verteilen (Anstieg des Messsignals bei Minute 5) [05 Chr].

Um einen Einfluss des Rührprozesses auf die Überföhrungseffizienz zu überprüfen sind die Experimente bei verschiedenen Röhrdauern durchgeführt worden. Entsprechend Abb. 101 (siehe Anhang Seite 220) wurde hierbei die Dispergierdauer im Bereich von 10 – 30 Sekunden variiert. Die Effizienz der Dispergierung konnte anhand eines Vergleichs des vor dem Versuch (ex situ)<sup>120</sup> ermittelten UV-VIS-Spektrums mit dem in situ (unter überkritischen Bedingungen) gemessenen UV-VIS-Signal der AuNP ermittelt werden. Um die Verdünnung des Kolloides im Zuge der Überföhrung zu berücksichtigen, wurden anschließend die unter überkritischen Bedingungen gemessenen Spektren, entsprechend dem eingesetzten Kolloidvolumen von 2 ml und dem Zellinnenvolumen von 11,83 ml, mit einem Verdünnungsfaktor von  $\frac{11,83\text{ ml}+0,314\text{ ml}}{2\text{ ml}} = 6,1$  multipliziert. Hierbei ist ein zusätzliches Totvolumen der Rohrleitungen im Eingangsbereich (ca. 0,314 ml) mit berücksichtigt. Die optische Weglänge in der Messzelle war für diese Versuche entsprechend der Standardküvetten auf 10mm justiert worden und bedurfte entsprechend keiner weiteren Berücksichtigung.

Wie anhand von Abb. 101 (siehe Anhang Seite 220) zu sehen, ist bei einer Dispergierdauer von nur 10 Sekunden eine höhere Konzentration im unteren Detektionsbereich beobachtet worden, was auf eine unvollständige Dispergierung schließen lässt (Großteil noch am Boden). Im Falle einer Rührzeit von 30s wird hingegen während der Beruhigungsphase (in Minute 5-10 vergleiche Abb. 45) eine im Vergleich zur Referenzmessung zu geringe AuNP-Konzentration beobachtet. Die Ursachen dafür werden in Kapitel 7.2.3 noch näher behandelt. Im Falle einer Dispergierdauer von 20 Sekunden stimmten die Intensitäten von In-situ- und Ex-situ-Signal wiederum gut überein, weshalb hierbei das Kolloid als homogen im Zellvolumen verteilt angenommen wurde. Entsprechend ist beim Vergleich der verschiedenen Lösungsmitteln in Abb. 45 ab Minute 4,5 die Dispergierungen für genau 20 Sekunden bei 450 RPM durchgeführt worden. Hierbei zeigte sich, dass die AuNP für alle betrachteten Lösungsmitteln in die überkritische CO<sub>2</sub>-Phase überföhrt werden konnten.

In Abb. 46 A-D ist zusätzlich ein detaillierter Vergleich der Spektren beim Einsatz unterschiedlicher Lösungsmitteln, welche sowohl vor, während (im Beruhigungsteil in Minute 7) als auch nach dem Hochdruckversuch aufgenommen wurden, gezeigt. Aus einem Vergleich der Spektren vor und während des Experimentes geht hervor, dass die Überföhrung im Falle von Ethanol, Isopropanol und Aceton weitestgehend quantitativ erfolgte. Im Falle von Methanol scheint die Überföhrung unvollständig gewesen zu sein, wobei hierbei nicht unterschieden werden kann, ob dies an einer kolloidalen Instabilität der im Methanol vorliegenden AuNP zurückzuführen ist oder auf die geringere Löslichkeit des Methanol<sup>121</sup> im überkritischen CO<sub>2</sub>. Wie bereits aus Abschnitt 7.2.1 zu erschließen, eignet sich Methanol aufgrund der hohen Polarität, abgesehen von dessen Gesundheitsschädlichkeit, weder bei der Goldnanopartikelherstellung noch der Überföhrung dieser in die sc. CO<sub>2</sub>-Phase. Auf Methanol wird deshalb in der weiteren Diskussion nicht weiter eingegangen.

Entsprechend Abb. 45 konnte während der Beruhigungsphase (Minute 5-10 | Rührer aus) keine weitere Änderung des UV-VIS-Signals beobachtet werden. Dementsprechend weisen die AuNP nach deren Überföhrung aus Ethanol, Isopropanol und Aceton in die sc. CO<sub>2</sub>-Phase eine ausreichende kolloidale Stabilität auf. Im Anschluss an diese Beruhigungsphase wurde der Rührer, gemäß Abb. 45, ab Minute 10

<sup>120</sup> Im Table-Top UV-Vis Spektrometer (Evolution 201)

<sup>121</sup> Im Vergleich zu den anderen Lösungsmitteln

mit 450 RPM erneut eingeschaltet und kontinuierlich weiterbetrieben. Hierbei kann entsprechend Abb. 45 für alle überführten Kolloide eine exponentielle Abnahme der Nanopartikelkonzentration unabhängig vom gewählten Solvens detektiert werden. Durch parallele optische Begutachtung des oberen Zellbereichs mithilfe der Sichtfenster konnte zusätzlich die Verblässung der in Abb. 102 (Anhang Seite 220) gezeigten rötlich/violetten Farbe des AuNP-Kolloid beobachtet werden. Die Abnahme der Nanopartikelkonzentration im unteren Teil der Zelle (UV-VIS-Messplatz) durch eine Akkumulation des Kolloides im oberen Sichtbereich der Zelle ist damit unwahrscheinlich. Nach einer Versuchsdauer von 20 Minuten war im Zuge des Rührvorgangs entsprechend Abb. 45 kein Kolloid mehr im Detektionsbereich nachweisbar. Dies deutete mit Blick auf die Erkenntnisse aus Abschnitt 7.1 auf eine Abscheidung der AuNP an der Zellinnenwandung der Hochdruckzelle und dem Rührorgan hin.

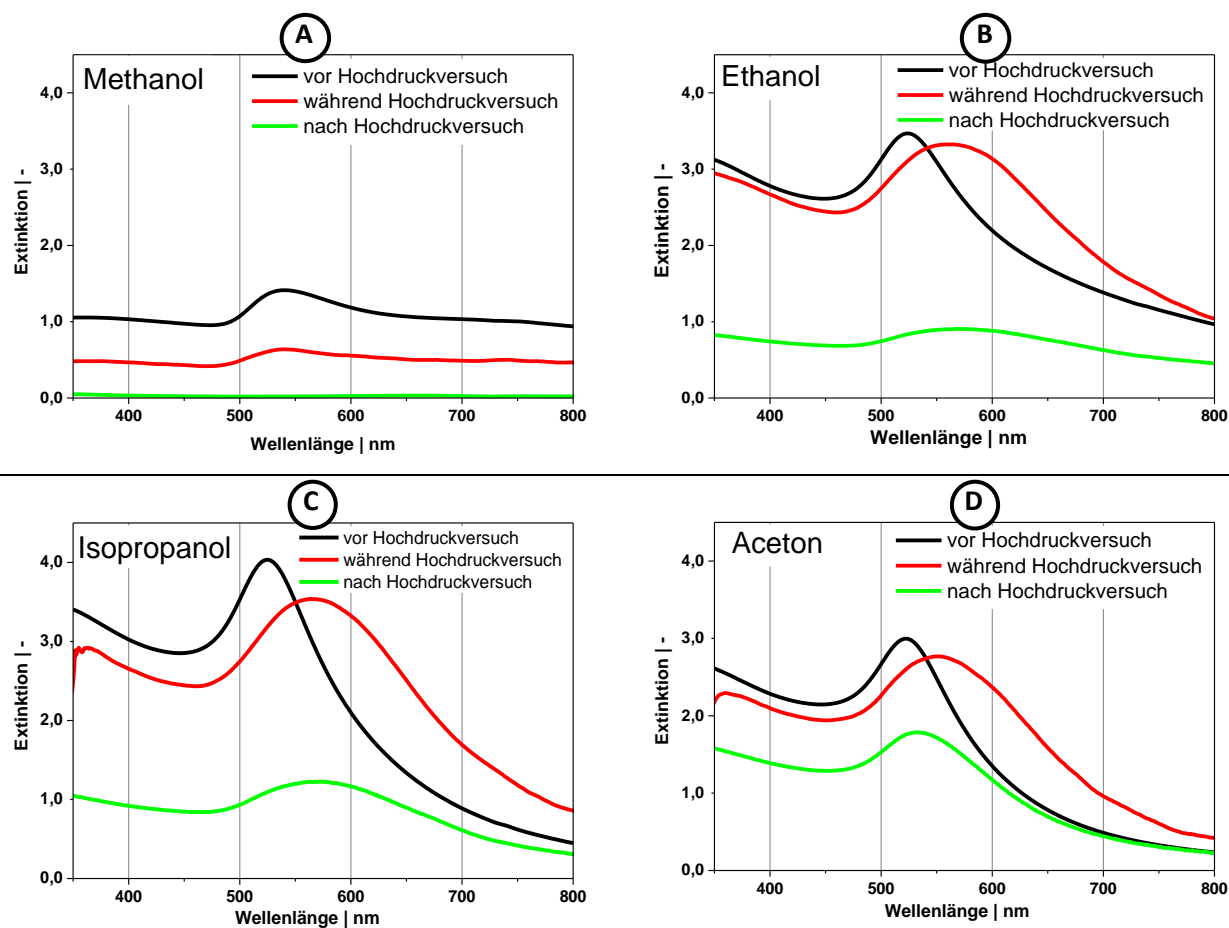


Abb. 46 Kolloidale Stabilität der AuNP-Kolloide im Verlauf des Überführungsexperiments für unterschiedliche Solventien. A: Methanol, B: Ethanol, C: Isopropanol, D: Aceton.

Überraschenderweise konnte jedoch nach dem Entspannen und Öffnen der Zelle, wie in Abb. 46 B-D zu erkennen für Ethanol, Isopropanol und Aceton dennoch Nanopartikelkolloid im Solvensrückstand entnommen werden. Das Volumen an rückgewonnenem Kolloid betrug typischerweise etwa 0,5-0,75 ml (bei 2 ml Einsatzvolumen), da zwangsläufig Teile des Lösungsmittels sowie der Nanopartikel beim Entspannen mit dem CO<sub>2</sub> ausgetragen werden. Im Vergleich des Signals während des Hochdruckversuchs und des Spektrums nach dem Rührprozess sowie der Druckentspannung und Entnahme der Probenrückstände, deutet die Lage des SPR-Peaks darauf hin, dass durch den Rührprozess keine weitere

Agglomeration des Kolloides stattgefunden hat. Die Verschiebung der SPR Bande, welche während und nach dem Experiment im Vergleich zum Kolloid vor der Versuchsdurchführung beobachtet wird, scheint damit während der Überführung eingetreten zu sein. Diesbezüglich könnten möglicherweise während des Phasenübergangs auftretende instationäre lokale Fluktuationen von physikochemischen Eigenschaften (z.B. der Solvenspolarität – siehe Abschnitt 7.2.1) eine partielle Agglomeration herbeigeführt haben. Zur genaueren Ursachenbeschreibung sind jedoch diesbezüglich detailliertere Experimente notwendig, welche den Rahmen der Arbeit überstiegen hätten. Entsprechend der voranstehenden Ausführungen, insbesondere dem Vergleich der Spektren aus Abb. 46 B-D (während und nach der Experimente), ist eine rührprozessbedingte Agglomeration oder Nanopartikelabscheidung der AuNP an der Zellwandung (gemäß Abschnitt 7.1) als Erklärung des exponentiellen Abfalls in Abb. 45 nicht ausreichend. Folglich wurde dieser Effekt im folgenden Kapitel (mit Blick auf die später durchzuführende Nanopartikelträgerung an porösen Medien) näher untersucht, um dessen Ursachen im Detail zu ergründen und wenn möglich zu vermeiden.

Zusammenfassend konnte in dieser Untersuchung bereits gezeigt werden, dass eine Überführung von Nanopartikelkolloiden in eine überkritische CO<sub>2</sub>-Phase im Rahmen eines Phasenhomogenisierungsprozesses durchführbar ist. Hierbei wird jedoch eine partielle Agglomeration im UV-VIS-Spektrum detektiert. Diese scheint hierbei ausschließlich während des Überführungsprozesses aufzutreten, was auf instationäre Zustände während des Lösungsprozesses des Trägermediums im sc. CO<sub>2</sub> zurückzuführen sein könnte. Eine schonendere Überführung mit höheren Wartezeiten könnte hier eine mögliche Option darstellen. Des Weiteren zeigten diese Untersuchungen bereits, dass die Überführung am Besten aus weniger polaren Lösungsmitteln wie Isopropanol oder Aceton heraus funktioniert. Mit Blick auf die in Abschnitt 7.2.1 erzielten minimalen Nanopartikelgrößen und PDI-Werte sowie die zur Fragmentierung bereits im Abschnitt 2.2 erarbeiteten Zusammenhänge, wurde das AuNP-Aceton-System ausgewählt, um den Einfluss des Rührvorganges auf die kolloidale Stabilität im überkritischen CO<sub>2</sub> zu erarbeiten.

### **7.2.3. Einfluss von Dispergierbedingungen auf die kolloidale Stabilität im überkritischen CO<sub>2</sub>**

Um die Hintergründe und Einflussfaktoren der abnehmenden Nanopartikel-konzentration, welche während des Rührprozesses von AuNP im sc. CO<sub>2</sub> beobachtet wurden aufzuklären, sind die physikochemischen Bedingungen der sc. CO<sub>2</sub>-Phase<sup>122</sup> durch die Anwendung unterschiedlicher Drücke variiert worden. Die Überführung des Kolloides in die sc. CO<sub>2</sub>-Phase erfolgte für allen im Folgenden diskutierten Versuche bei einem Druck von 200 bar und einer Zelltemperatur von 40°C. Dabei sind die Kolloide direkt in der Zelle vorgelegt worden, um anschließend nach deren Überführung bei 200 bar (20 s Rühren bei 450 RPM) die entsprechenden Versuchsdrücke durch Teilentspannung (100 – 200 bar) der Zelle oder zusätzliche Druckaufgabe (200-300 bar) einzustellen. Nach einer weiteren Beruhigungsphase von 5 Minuten ist der Rührprozess mit 450 RPM eingeleitet und die Änderung des UV-VIS-Signals verfolgt worden. Anhand der UV-VIS Signale wurde anschließend wie in den voranstehenden Kapiteln das Integral des SPR-Peaks ermittelt und als Konzentrationsäquivalent gegen die Versuchsdauer aufgetragen. Ein Auszug der Ergebnisse ist in Abb. 47 A gezeigt.

Die dabei beobachtete Abnahme des Peakintegrals konnte mit einer an Leite und Riberio (orientierte Nanopartikelkoaleszenz) angelehnten Kinetik analog zum Verlustterm in Gleichung 48 (vergleiche

---

<sup>122</sup> Wie z.B. die Viskosität, Dichte und mittlere freie Weglänge der Moleküle

Agglomeration wässriger Kolloide im Anhang ab Seite 209) beschrieben werden [06 Lei]. Diese ist gemäß [06 Lei] gegeben mit:

$$I(t) = \frac{I_0}{1 + 2 \cdot I_0 \cdot K_V \cdot (t - t_0)} \quad \text{Gl. 19}$$

Dabei stellt  $I_0$  das während des Versuchs, direkt nach der Überführung gemessene SPR-Peakintegral dar<sup>123</sup>. Des Weiteren beschreibt  $I(t)$  die gemessene zeitliche Änderung des SPR-Peakintegrals beim Rührvorgang;  $K_V$  die Geschwindigkeitskonstante für die Abnahme des detektierten Peakintegrals sowie  $t$  die Versuchszeit und  $t_0$  den Startzeitpunkt, an dem der Rührvorgang gestartet wurde. Wie aus Abb. 47 A zu erkennen, konnte durch das Modell in Gleichung 19 die aufgezeichnete Abnahme des SPR-Peakintegrals gut wiedergegeben werden. Die dabei ermittelten Einzelwerte der Abklingkonstanten sind in Abb. 47 B gezeigt. Während sich die mit dem vergleichbaren Modell gemessenen Agglomerationskonstanten im wässrigen Kolloid (vergleiche Abb. 93 im Anhang auf Seite 207) über drei Größenordnungen ändern, ist in diesem Falle im Rahmen der Datenstreuung weder ein Effekt durch den Druck (physikalische Eigenschaften des sc. CO<sub>2</sub>), noch durch die Hochdruckzelle erkennbar (Vergleich mit Experiment im Glasliner).

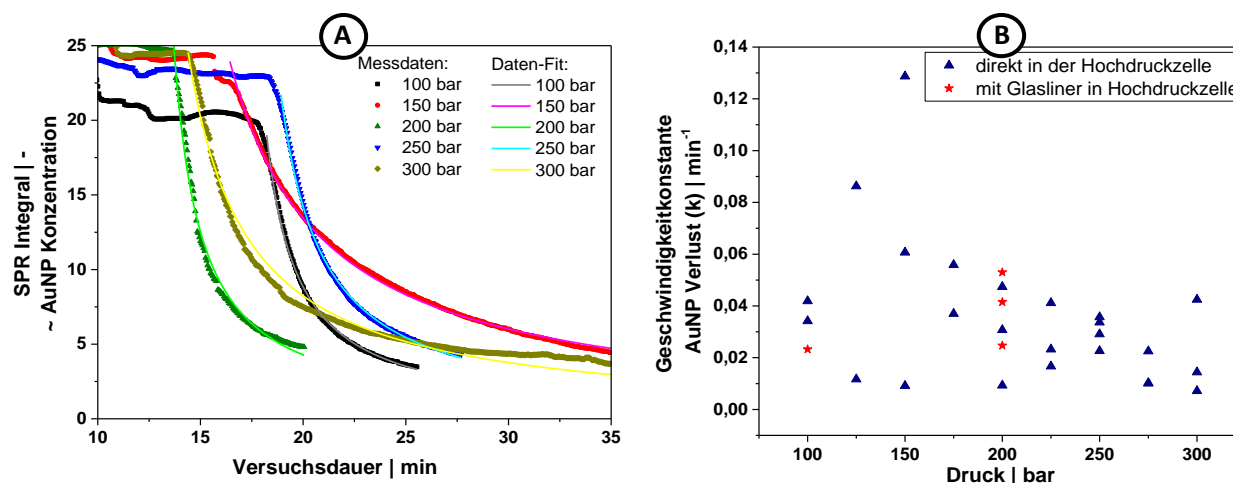


Abb. 47 A: Konzentrationsänderung der AuNP während des Rührprozesses und nach der Überführung in die sc. CO<sub>2</sub>-Phase; Linie: Kinetischer Fit gemäß Gleichung 19; B: Ermittelte Geschwindigkeitskonstante aus A bei unterschiedlichen CO<sub>2</sub>-Drücken.

Um die sinkende Partikelkonzentration auf einen eventuellen Einfluss durch den rührmechanischen Prozess zurückzuführen, sind entsprechend bei einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 40 °C unterschiedliche Rührerdrehzahlen eingestellt worden. Diese Experimente wurden sowohl direkt in der Zelle als auch in einem Glasliner durchgeführt. Aus den Versuchsbedingungen sind daraufhin mithilfe von Gleichung 18 die zugehörigen Reynolds-Zahlen berechnet und die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten dagegen aufgetragen worden. Die physikochemischen Daten zur Berechnung der Reynolds-Zahl (z.B. Viskosität und Dichte) wurden der Webseite des NIST entnommen [16 NIST]. Die Ergebnisse sind in Abb. 48 zusammen mit den Versuchen aus der Variation der Druckbedingungen (siehe Abb. 47) verglichen worden.

<sup>123</sup> entspricht dem Plateau bei Minute 10-15 in Abb. 47 A

Gemäß Mahmut et al. gelten für einen Magnetrührstab zum Impeller-Rührer mit Antriebsachse vergleichbare Strömungszustände [09 Mah]. Der Übergangsbereich zur turbulenten Strömung derartiger Impeller-Rührer liegt typischerweise im Bereich von  $Re > 3000$  [95 lbr] [99 Zlo]. Im Rahmen der hier berechneten Reynolds-Zahlen im Bereich von  $1000 < Re < 10000$ , sind dementsprechend die vorliegenden Strömungszustände einem Übergangsbereich bis hin zum turbulenten Bereich zuzuordnen

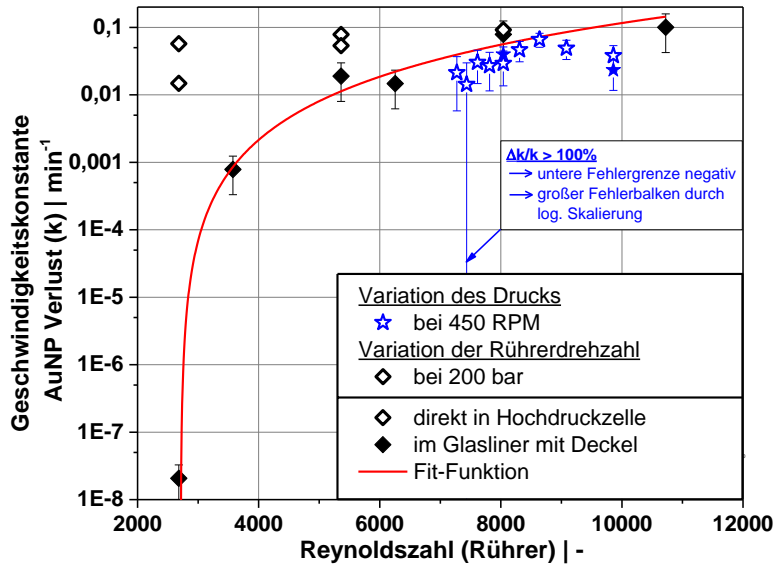


Abb. 48 Geschwindigkeitskonstante aus dem Fit der AuNP-Konzentrationsabnahme beim Rührprozess im sc. CO<sub>2</sub> (Vergleiche Abb. 47 A) durchgeführt bei unterschiedlichen Rührerdrehzahlen.

Für die Ergebnisse zum Rührversuch bei unterschiedlichen Rührerdrehzahlen im Glasliner, ergab sich gemäß Abb. 48 (gefüllte Karos) durch Auftragung von  $\log_{10}(K)$  gegen  $Re$  folgender empirischer Zusammenhang:  $\log_{10}(K) = \ln(5,38 \cdot Re - 0,146)$ . Dieser ist als durchgezogene Linie in Abb. 48 eingezeichnet. Daraus wird deutlich, dass der größte Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten (für die Abnahme der AuNP-Konzentration) über mehrere Dekaden für ein Intervall der Reynolds-Zahlen von  $3000 < Re < 5000$  stattfindet. Entsprechend der voranstehenden Ausführung ist hier ein Übergang hin zum turbulenten Bereich wahrscheinlich. Bereits vorab sei an dieser Stelle angemerkt das ICP-OES-Untersuchungen, gezeigt in Abb. 49, ebenfalls für  $Re > 4000$  eine signifikante Änderung des Messsignals aufzeigen, welche im späteren Teil der Argumentation noch näher erläutert wird.

Vergleicht man die Experimente der Druckvariation bei konstanter Rührerdrehzahl (450 RPM - Karo) mit der Variation der Drehzahl bei konstantem Druck (200 bar - Stern) in Abb. 48, wird deutlich, dass beide einem vergleichbaren Trend folgen. Betrachtet man wiederum die Rührversuche im Glasliner (Karo voll) und die Versuche direkt in der Zelle (Karo offen), zeigt sich, dass der Verlust direkt in der Zelle (ohne Glasliner) schneller vonstatten geht. Bei Verwendung des Glasliners<sup>124</sup> ist die Abnahme der Konzentration erst bei hohen Reynoldszahlen groß. Möglicherweise wurden die AuNP erst im turbulenten Bereich (hohe Reynoldszahlen) aus dem Glasliner heraus, in den strömungsberuhigten Teil der Zelle (außerhalb des Glasliners) transportiert und durch den Kontakt mit der Zellwand beeinflusst. Im Falle von ausgetragenen AuNP ( $Re > 4000$ ) werden dann entsprechend vergleichbare Geschwindigkeitskonstanten der Versuche direkt in der Zelle bzw. im Glasliner gefunden. Welche Abscheidungsprozesse genau zu

<sup>124</sup> Inklusive mit Deckel und CO<sub>2</sub>-Einlassöffnung in der Mitte des Deckels



diesem Effekt führen, insbesondere da das Kolloid nach Druckentspannung kolloidal stabil zurückgewonnen werden kann, sind noch unklar.

Sedimentationsprozesse ausgelöst durch Zentrifugalkräfte im Zuge des radialen Strömungsanteils konnten gemäß den Ausführungen im Anhang (Seite 221) ausgeschlossen werden. Da die AuNP wie schon in Abschnitt 7.2.2 erläutert teilweise zurückgewonnen werden können, ist eine Abscheidung an der Zellinnenwand als Hauptursache unwahrscheinlich. Es scheint die Vermutung begründet, dass sich Kolloid in den strömungsberuhigten Totzonen (z.B. CO<sub>2</sub>-Ein- und -Ausström-Öffnung), welche nicht im Sichtbereich der Zelle liegen ansammeln. Vergleichbare Hindernisse wurden ebenfalls im weiteren Verlauf gezeigten Experimenten, mit in die Zelle vorgelegten Mikropartikeln beobachtet, welche sich ebenfalls in signifikanten Quantitäten in den Ein- und Auslassbereichen ansammelten, weshalb die Trägerungsexperimente in Abschnitt 7.3 direkt im Glasliner durchgeführt worden sind, um den Verlust der SiO<sub>2</sub>-Mikropartikel zu verhindern.

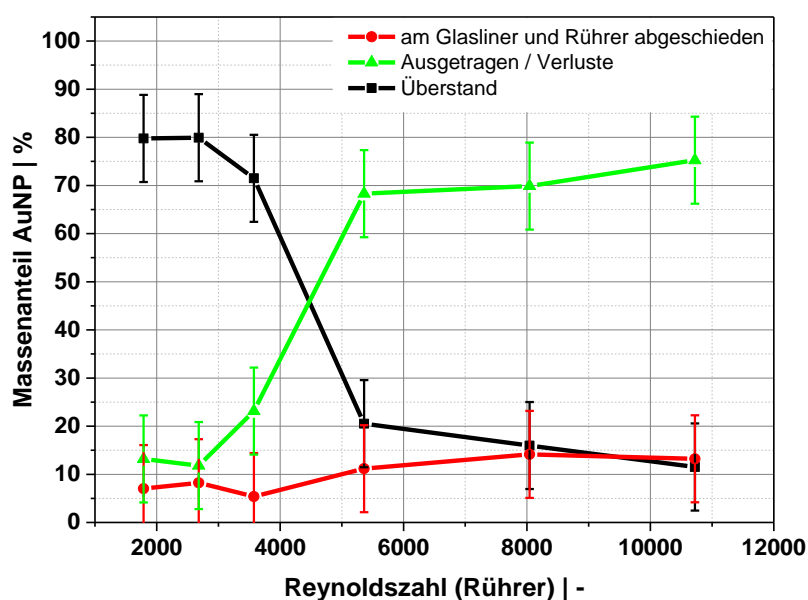


Abb. 49 Massenbilanz der AuNP nach Rührversuch bei unterschiedlichen Rührdrehzahlen bzw. Reynolds-Zahlen (berechnet unter Vernachlässigung von Aceton) ermittelt aus ICP-OES-Messungen

Da Anteile des Kolloides gemäß Abschnitt 7.2.2 nach der Druckentspannung zurückgewonnen werden konnten, sollte im Folgenden geklärt werden, wie viel AuNP Verlust beim Rührprozess und anschließendem Entspannen auftritt. Dazu wurden sowohl der Überstand (nach Rührprozess und Druckentspannung), als auch die am Glasliner und Rührer abgeschiedenen Goldanteile nach Aufschluss mittels Königswasser durch ICP-OES untersucht. Die Durchführung der ICP-OES-Messungen erfolgte dabei im Arbeitskreis für instrumentelle Analytik von Prof. Dr. Schramm an der Hochschule Niederrhein<sup>125</sup>. Ziel des Versuches war es, durch Bilanzierung der Massen an eingesetzten AuNP, nach dem Rührvorgang (bis Extinktion <0,1) und anschließender Druckentspannung zurückgewonnenen AuNP, sowie am Glas und Rührer adsorbierten AuNP, den Verlust der Partikel näher zu untersuchen, um diese bei Trägerungsexperimenten berücksichtigen zu können. Die Ergebnisse sind in Abb. 49 gezeigt. Darin ist ein signifikanter Nanopartikelverlust bei Reynolds-Zahlen von Re>4000 (entspricht ca. 270 RPM bei

<sup>125</sup> Die Analysen selbst wurden von M. Sci Janina Schlag durchgeführt.

100 bar CO<sub>2</sub> und 40 °C) festzustellen, wobei das Kolloid hierbei mit hoher Wahrscheinlichkeit durch die auftretenden Turbulenzen aus dem Glasliner heraus in den Ringspalt zwischen Glasliner und Messzelle (strömungsberuhigte Totzone) gefördert und ausgetragen wird. Die Menge an dabei verlorenen, potentiell nicht verwendbaren Partikeln beträgt 71% ± 9%.

Für Reynolds-Zahlen von  $Re > 5000$  ( $\hat{N} > 340$  RPM) ist der Verlust unabhängig von der Rührerdrehzahl. Wie sich im folgenden Abschnitt jedoch zeigen wird, sind zur Suspendierung der SiO<sub>2</sub>-Mikropartikel Rührerdrehzahlen im Bereich von 400 RPM - 700 RPM notwendig. Demnach muss der Nanopartikelverlust in den folgenden Abschnitten berücksichtigt werden. Es zeigte sich, dass beim Einsatz des Glasliners 71% ± 9% der AuNP-Masse verloren wird, weshalb für zukünftige Experimente eine generelle Überarbeitung des Suspendierprinzips notwendig wäre. Ein Beispiel eines alternativen Dispergierungsverfahrens wäre eine am Kopf der Hochdruckzelle integrierte Sonotrode. Hierdurch könnte eine totzonenfreie, vollkommen statistische Partikelbewegung erreicht werden. Da dieser Umbau in der Hochdrucktechnik keinen Standardaufbau darstellt, konnte dieses Dispergierprinzip im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht mehr umgesetzt werden. Entsprechend ist der Verlustterm bei den im Folgenden beschriebenen Ergebnissen zur Trägerungseffizienz von AuNP bei deren Abscheidung aus der sc. CO<sub>2</sub>-Phase an porösen SiO<sub>2</sub>-Partikeln berücksichtigt worden.

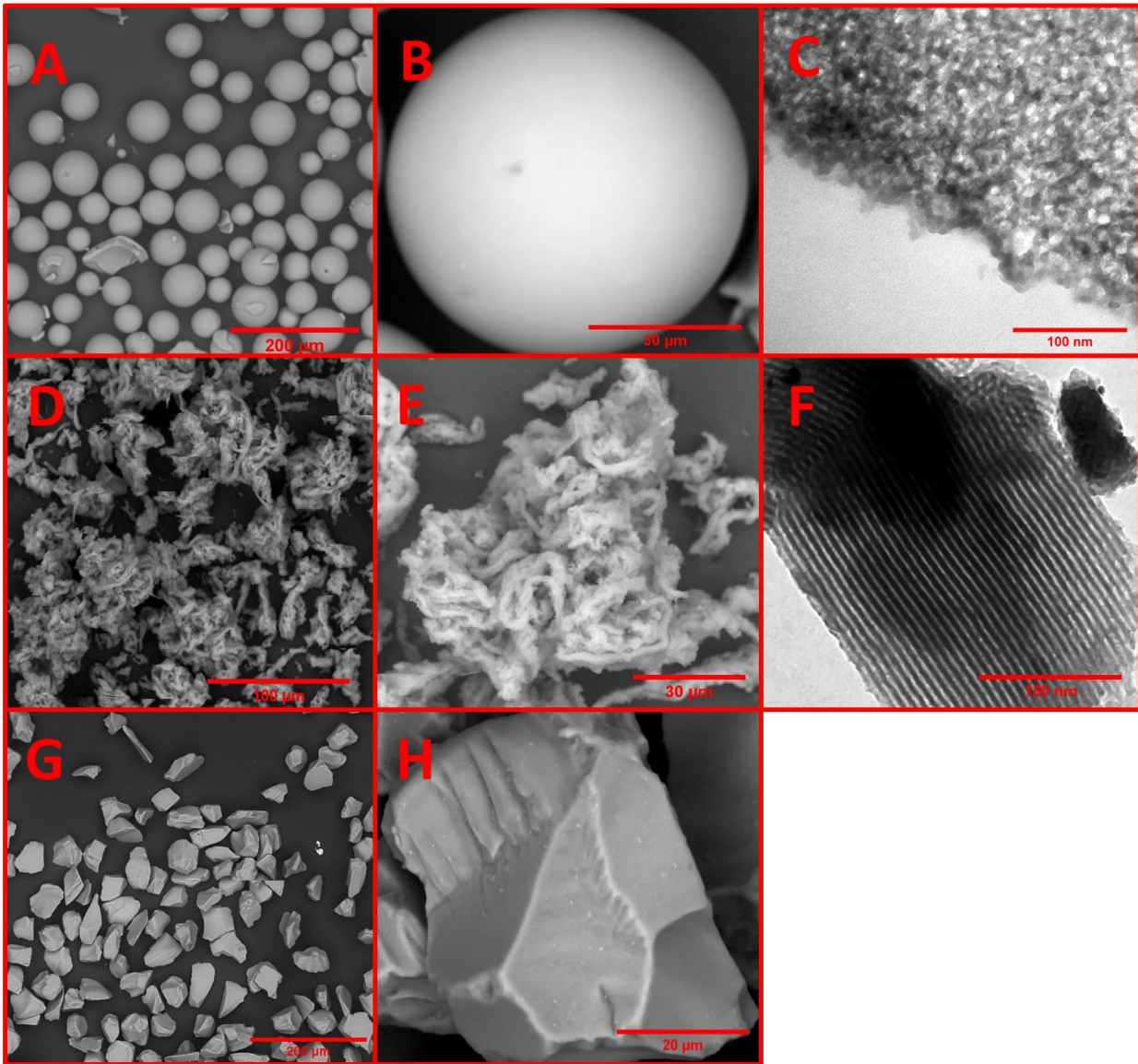
### **7.3. Überkritische Deposition von Nanopartikeln in porösem SiO<sub>2</sub>**

Nachdem gezeigt wurde, dass eine Überführung der Goldnanopartikel durch den Einsatz unterschiedlicher Kosolventien in einem Phasenhomogenisierungsprozess erreicht werden kann, soll im Folgenden die gezielte Abscheidung der Nanopartikel der porösen SiO<sub>2</sub>-Partikeln untersucht werden. Im Mittelpunkt der Analysen steht neben der kinetischen Betrachtung des Depositionsprozesses ebenfalls die Effizienz, mit welcher die Nanopartikelabscheidung erzielt werden kann. Dazu wird zum einen mithilfe einer quantitativen Analyse die Beladung der SiO<sub>2</sub> mit AuNP und zum anderen die räumliche Verteilung der AuNP in den SiO<sub>2</sub>-Mikropartikeln betrachtet. Abschließend wird die AuNP-Abscheidung an mesoporösen für katalytische Reaktionen relevanten SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln evaluiert. Diese weisen eine definierte Porenstruktur, Funktionalisierung und hohe spezifische Oberfläche auf. Ziel dieses Kapitels ist es damit, die Einsatzfähigkeit der Deposition von Nanopartikeln aus überkritischen Medien mit Blick auf eine eventuelle Anwendbarkeit kritisch und ganzheitlich zu erörtern.

#### **7.3.1. Charakterisierung der porösen Silika-Partikel zur Erarbeitung einer Suspendercharakteristik**

Bevor die Silikapartikel mit AuNP beladen wurden, sind vorab deren Morphologie, spezifische Oberfläche sowie elektrochemische Eigenschaften sowie Suspendercharakteristik erarbeitet worden. In Abb. 50 A-H ist eine Übersicht über die wesentlichen elektronenmikroskopischen Aufnahmen zusammengefasst. Das SP120 weist dabei eine sphärische Morphologie mit einer gemäß Abb. 51 A mittleren Partikelgröße von 53,24 µm auf. Wie in Abb. 50 C zu sehen, sind die Poren ungeordnet im Material verteilt. Die Ordnung der Poren ist dabei wesentlich von der Herstellungsmethode bzw. dem verwendeten Templat abhängig. Typische Methoden zur Präparation der mesoporösen SiO<sub>2</sub>-Partikel basieren auf einem Sol-Gel-Verfahren bei dem ein wasserlöslicher Präkursor (üblicherweise Tetraethylorthosilikat TEOS) unter Anwesenheit eines oder mehrerer Template (z.B. Cetyltrimethylammoniumbromid – CTAB) bei angemessenen pH-Bedingungen hydrolysiert wird. Während der Hydrolyse baut sich damit das poröse SiO<sub>2</sub>-Partikel sukzessive auf [05 Che] [00 Say] [10 Han].

Im Unterschied zum SP120 weist das SBA15, wie in Abb. 50 F dargestellt, eine sehr homogene und geordnete Porenstruktur auf. Vor diesem Hintergrund wird SBA15 deshalb häufig im Rahmen von katalytischen Reaktionen untersucht, da es aufgrund der regelmäßigen Porenstruktur und -größe eine ideale Grundlage zur Modellierung von Stofftransportprozessen während der katalytischen Reaktion bietet [13 Acu]. Die Herstellung des SBA 15 erfolgte im Arbeitskreis von Dr. Jennifer Strunk und wurde durch Alina Mateblowski durchgeführt. Eine kurze Zusammenfassung zur Synthese ist im Anhang auf Seite 222 gegeben



**Abb. 50** Elektronenmikroskopische Aufnahmen der unterschiedlichen verwendeten SiO<sub>2</sub>-Partikel: A-C: SP120 mit ungeordneter Porenstruktur; D-F: SBA 15 mit geordneter Porenstruktur; G-H: SG60 ohne Porenstruktur

Die SBA15-Partikel weisen wie in Abb. 50 D-E eine faserartige Morphologie auf. Diese geht herstellungsbedingt auf das jeweils verwendete Templat zurück, welches die Bildung von Nanoporen, welche teils mehrere Mikrometer lang sind, fördert [11 Thi] [13 Acu]. Da diese Fasern wie in Abb. 50 E häufig als Zusammenballung vorliegen und somit keine Primärpartikel erkennbar sind, wurde auf die Bestimmung der Partikelgröße bzw. eines Aspektverhältnisses verzichtet. In Abb. 50 G-H ist zusätzlich zu den beiden porösen Materialien ebenfalls das nicht poröse Referenzsilikat SG60 dargestellt. Dieses weist gemäß Abb. 50 G-H eine weitestgehend unregelmäßige Struktur auf. Beim Vermessen der Partikelgrößenverteilung (REM-Bilder) wurden deshalb je Partikel zwei senkrecht zueinanderstehende Seiten vermessen, wobei die Bezugsseite (Längste Seite) den Feret-Durchmesser des vermessenen Partikels darstellt. Die Größenverteilung beider derart vermessenen Längenskalen der SG60-Partikel ist in Abb. 51 B gezeigt. Die darin zu sehenden Gaußförmigen Verteilungsfunktionen weisen Maxima bei

35,6 µm und 50,1 µm auf. Unter Annahme einer kubischen Partikelform mit den Abmessungen 35,6 µm x 35,6 µm x 50,1 µm entspricht dies einem zur Kugel äquivalenten Durchmesser von 49,5 µm. Die Partikelgröße der unporösen SG60 Partikel wird aus diesem Grund in den weiteren Betrachtungen als zum porösen SP120 vergleichbar angenommen.

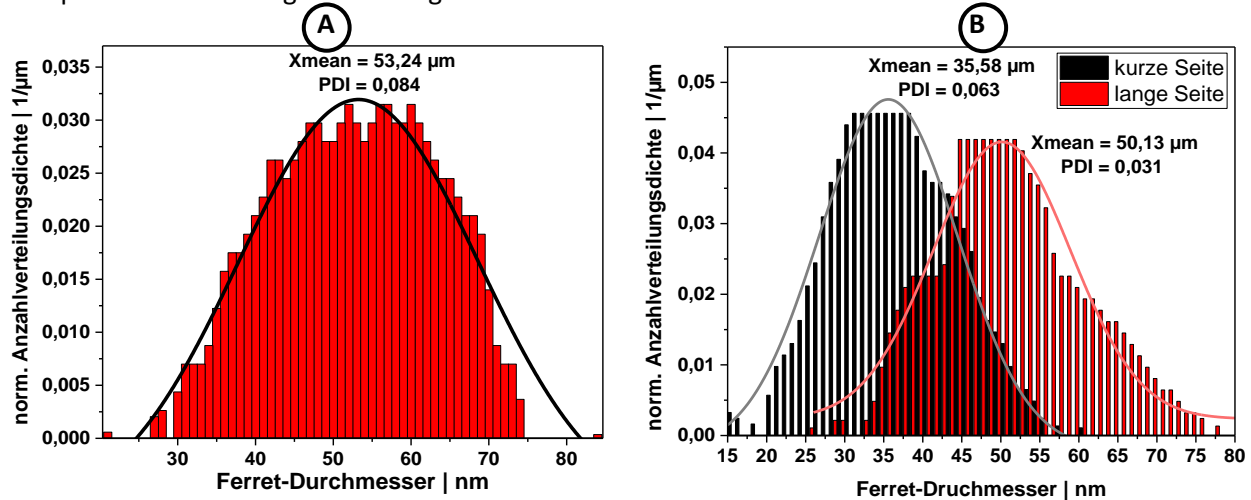


Abb. 51 A: Partikelgrößenverteilung des sphärischen SiO<sub>2</sub> (SP120) aus der Vermessung von mehr als 300 Partikeln. B: Partikelgrößenverteilung des unporösen SiO<sub>2</sub> (SG60) nach Bestimmung der maximalen und minimalen Abmessung der Partikel.

Mittels Stickstoffadsorption wurden die Adsorptionsisothermen der porösen Materialien SP120 sowie SBA 15 ermittelt. Die Auswertung der Isothermen erfolgte anhand eines Softwarepakets der Firma Quanta Chrome (Novawin) gemäß der DFT-Methodik. Diese liefert im Vergleich zur ebenfalls oftmals verwendeten BJH-Methode vor allem bei Anwesenheit von Mesoporen besonders genaue Ergebnisse [03 Oje]. Die beiden derart bestimmten Porenradien-verteilungen sind in Abb. 52 A zusammengefasst. Zur Auswertung wurden die Porenradienverteilungen durch kumulative Gaußfunktionen angepasst, um die mittleren Porenradien zu ermitteln. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass das SP120 hauptsächlich Porenradien im Bereich von 4 nm - 6 nm aufweist, während im SBA 15 typischerweise Poren mit Radien von 1,6 nm bzw. 2,8 nm vorliegen.

Zur Untersuchung der Oberflächenladung der SiO<sub>2</sub> Partikel ist das Strömungspotential bei unterschiedlichen pH-Werten vermessen worden. Dieses ist besonders für mikropartikuläre Systeme geeignet und äquivalent zum Zetapotential. Die in Abb. 52 B zusammengefassten Titrationen des Strömungspotentials zeigen dabei, dass die Oberfläche der betrachteten SiO<sub>2</sub>-Partikel mit isoelektrischen Punkten von 3,4-4,1 eher acider Natur ist, wobei alle Partikel eine vergleichbare Oberflächenladung aufweisen. Dies wird bei der späteren Betrachtung der Trägerungseffizienz der AuNP von Bedeutung sein. Aus den gemessenen Adsorptionsisothermen, welche zur Berechnung der in Abb. 52 A gezeigten Porenradienverteilung herangezogen wurden, konnte zusätzlich die BET-Oberfläche sowie das Porenvolumen der SiO<sub>2</sub>-Partikel bestimmt werden. Zusätzlich ist die Schüttdichte der SiO<sub>2</sub>-Partikel mithilfe eines Pyknometers gravimetrisch ermittelt worden.

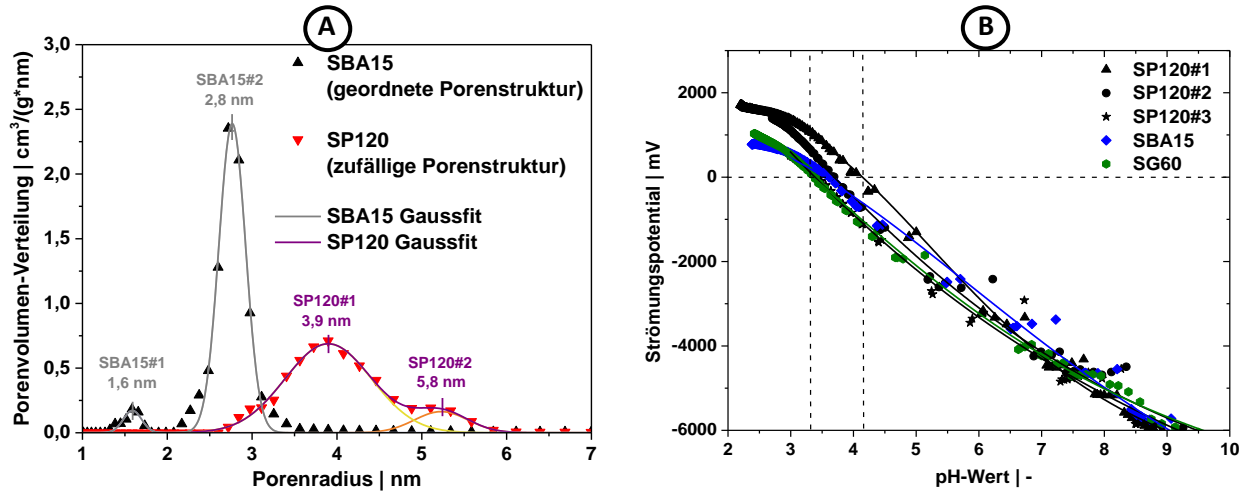


Abb. 52 A: Porenradienverteilung aus N<sub>2</sub>-Adsorption ermittelt gemäß DFT Methode. B: pH-Wert Abhängigkeit der Oberflächenladung verschiedener SiO<sub>2</sub>-Mikropartikel

Die ermittelten BET-Oberflächen sind in Tab. 8 zusammengefasst während die gemessenen Poren- und Schüttungsvolumen im Anhang in Tab. 17 (Seite 221) nachgeschlagen werden können.

$$\varphi_{\text{Partikel}} = \frac{V_{\text{Pore}}}{V_{\text{Partikel}}} = \frac{V_{\text{Pore}}}{V_{\text{SiO}_2} + V_{\text{Pore}}} = 1 - \frac{\rho_{\text{Partikel}}}{\rho_{\text{SiO}_2}}. \quad \text{Gl. 20}$$

$$\varphi_{\text{ges}} = \frac{V_{\text{Hohl}}}{V_{\text{ges}}} = \frac{V_{\text{Hohl}}}{V_{\text{Partikel}} + V_{\text{Hohl}}} = 1 - \frac{\rho_{\text{ges}}}{\rho_{\text{SiO}_2}}. \quad \text{Gl. 21}$$

Unter Zuhilfenahme der Porositätsdefinitionen aus Gleichung 20 und 21 mit  $\rho_{\text{Partikel}}$  als reale Dichte des Partikels bzw.  $\rho_{\text{ges}}$  - der Schüttung (Reziprokes spezifisches Porenvolumen), einer mittleren SiO<sub>2</sub>-Dichte von  $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,65 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  und den Daten aus Tab. 17 (Seite 221) konnten der Porenanteil im Partikel sowie die gesamte Porosität der Partikelschüttung zur Aufstellung einer Suspendierzeit-Charakteristik berechnet werden. Die beiden Porositäten sind ebenfalls in Tab. 8 zusammengefasst.

Tab. 8 Übersicht über die für die ermittelten BET-Oberflächen, Porenradien, und Porositäten der in dieser Arbeit betrachteten SiO<sub>2</sub>-Partikel.

Material	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Häufigster Porenradius [nm]	Größter Porenradius [nm]	Porosität $\varphi_P$ (Poren) [1]	Porosität $\varphi_g$ (gesamt) [1]
SP120	304,3 ± 26,5	3,9 ± 1,2	5,2 ± 0,7	0,73 ± 0,02	0,84 ± 0,01
SBA15	780,3 ± 65,0	2,8 ± 0,4	2,8 ± 0,4	0,77 ± 0,02	0,96 ± 0,01
SG60	<0,4	Keine Poren	Keine Poren	n.A.	0,53 ± 0,01

In Übereinstimmung mit den Porenradienverteilungen in Abb. 52 A., weist das SBA15 verglichen mit dem SP120, aufgrund der etwa halb so großen Poren, eine ca. doppelt so hohe<sup>126</sup> BET-Oberfläche auf. Beim SG60 konnte aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche kein linearer Zusammenhang im BET-Plot

<sup>126</sup>  $U = 2 \cdot \pi \cdot r$  womit bei  $r_{\text{SBA15}} = \frac{1}{2} \cdot r_{\text{SP120}}$  gilt das  $U_{\text{SBA15}} = 2 \cdot U_{\text{SP120}}$  womit bei  $A = U \cdot l$  eine vergleichbare Korrelation der spezifischen Oberfläche und der mittleren Porenradien zu erwarten ist.

gefunden werden, weshalb die BET-Oberfläche nicht als absoluter Wert, sondern nur als Obergrenze angegeben wurde. Aus der in Tab. 8 gezeigten Gesamtporosität der jeweiligen Partikelschüttung folgt nach Umformen von Gleichung 21<sup>127</sup>, dass das Schüttungsvolumen aus SG60-Partikeln etwa dem doppelten Partikelvolumen entspricht, während im Falle von SP120 die Schüttung etwa das 6-fache – für SBA15 sogar das 25-fache Volumen der Partikel annimmt. Mit Blick auf die im Folgenden zu betrachtenden Suspenderbedingungen ist dieser gravierende Unterschied der Schüttdichte von ausschlaggebender Wichtigkeit, da diese die Sedimentations- und damit die notwendigen Rührbedingungen entscheidend beeinflussen. Ziel dieser Maßnahme ist es, abhängig von der Menge an eingesetztem SiO<sub>2</sub>-Suspenderbedingungen zu erzeugen, bei denen die unter Rührbedingungen entstehende SiO<sub>2</sub>-Partikelwolke nicht in den Messbereich der UV-VIS-Messung hineinreicht. Damit soll gewährleistet werden, dass die UV-VIS-Messung frei von Streuverlusten durch interferierende SiO<sub>2</sub>-Partikel die Adsorptionskinetik aufzeichnen kann.

In Anlehnung an die üblichen Suspenderkriterien, wie das 1 Sekunden- oder das 90% Füllhöhekriterium, beschrieben die Autoren Mersmann und Einenkel 1977 wurde dazu ein vereinfachtes Suspendermodell. Dieses basiert auf der Annahme, dass eine ausreichende Dispergierung vorliegt, wenn die Rührleistung und Sinkleistung der sedimentierenden Partikel gleich groß sind [77 Ein] [08 Mül]. Für die Rührerdrehzahl folgt damit basierend auf dem zuvor genannten Kriterium (Details siehe Anhang Seite 222):

$$\hat{N} = \left( \frac{X_V \cdot g \cdot (\rho_{SiO_2} - \rho_{sc}) \cdot w_{sed} \cdot V_{HPZ}}{Ne \cdot d_R^5 \cdot \rho_{sc}} \right)^{1/3} \quad \text{Gl. 22}$$

Darin sind  $X_V$  der Feststoffvolumenanteil der SiO<sub>2</sub>-Partikel,  $w_{sed}$  die Sedimentationsgeschwindigkeit,  $\rho_{fluid}$  die druckabhängige Dichte des Fluides sowie  $Ne$  als Newton-Zahl wesentliche Parameter, welche die Drehzahl zum Erreichen des mit der Newton-Zahl vorgegebenen Suspenderkriteriums beeinflussen. Der Feststoffvolumenanteil  $X_V$  kann wiederum mithilfe folgender Gleichung aus der Schüttdichte des SiO<sub>2</sub>  $\rho_{SiO_2}$  und der Gesamtporosität der Schüttung  $\varphi_{ges}$  berechnet werden.

$$X_V = \frac{1}{V_{HPZ}} \cdot \left[ \frac{m_0}{\rho_{SiO_2}} \cdot (1 + \varphi_{ges}) \right] \quad \text{Gl. 23}$$

Der in Gleichung 23 in eckigen Klammern gezeigte Ausdruck stellt anschaulich das Volumen der eingewogenen SiO<sub>2</sub>-Menge  $m_{ein}$  dar, welches in der Hochdruckzelle vorgelegt wird. Um anhand von Gleichung 22 die von der eingewogenen SiO<sub>2</sub>-Menge abhängigen Rührerdrehzahlen (zur Wahrung gleicher Dispergierungsbedingungen) abschätzen zu können, bleibt als einzige Unbekannte noch die Sedimentationsgeschwindigkeit  $w_{sed}$ , welche im Folgenden für die betrachteten SiO<sub>2</sub>-Pulver experimentell ermittelt wurde. Dazu ist eine abgewogene Menge an SiO<sub>2</sub>-Pulver unter Zugabe von 1,5 ml Aceton in die Hochdruckzelle gegeben und bei einem Druck von 100 bar mit unterschiedlichen Rührerdrehzahlen dispergiert worden. Indem das UV-VIS-Spektrum dabei mehrfach entweder am oberen bzw. unteren Messpunkt der Zelle vermessen wurde, konnte mit dem bekannten Abstand der Messpunkte von 24 mm die Sedimentationszeit bestimmt werden. Eine Zusammenfassung ist in Abb. 53 gezeigt.

<sup>127</sup> Gleichung 21 umgeformt zu  $V_{Hohl} = V_{Partikel} \cdot \left( \frac{\varphi_{ges}}{1 - \varphi_{ges}} \right)$  und  $V_{ges} = V_{Hohl} + V_{Partikel}$ .



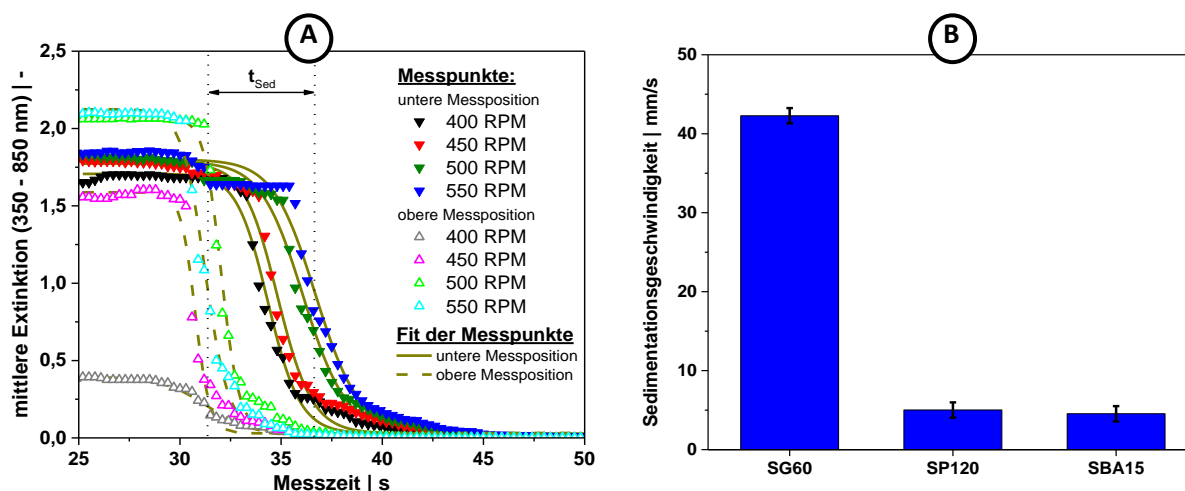


Abb. 53 A: Sedimentationskinetik von SP120 (SiO<sub>2</sub>-Mikropartikel) in sc. CO<sub>2</sub> nach Dispergierung bei verschiedenen Rührergeschwindigkeiten; vermessen an zwei übereinander liegenden Messpositionen; B: Sedimentationsgeschwindigkeiten verschiedener SiO<sub>2</sub>-Partikel in sc. CO<sub>2</sub> ermittelt in Anlehnung an A.

Dabei wurden die UV-VIS-Signale sowohl am oberen Messpunkt, als auch am unteren Messpunkt der Zelle aufgenommen worden. Das gemessene UV-VIS-Spektrum basiert dabei maßgeblich auf der Streuung des Lichtes an den SiO<sub>2</sub>-Mikropartikeln. Da diese Streuung nur von der Massenkonzentration an SiO<sub>2</sub>-Mikropartikeln im Detektionsbereich abhängt, wurde in Abb. 53 A die mittlere Extinktion aller detektierten Wellenlängen zeitaufgelöst aufgetragen. Der Rührprozess wurde anschließend nach einer Messzeit von 30s<sup>128</sup> gestoppt, damit die Sedimentation einsetzen konnte. Aus dem beobachteten sigmoidalen Verlauf konnte durch die Anpassung einer Logistik-Funktion (vergleiche Gleichung 24 auf Seite 125) die charakteristischen Sedimentationszeit an der jeweiligen Messposition (obere oder untere Position) ermittelt werden. Die Differenz der Sedimentationszeit am oberen bzw. unteren Messpunkt ergab daraufhin die Sedimentationszeit und unter Berücksichtigung des vertikalen Abstandes der Sichtfenster (24 mm) konnten die in Abb. 53 B gezeigten Sedimentationszeiten berechnet werden. Im Unterschied zum SBA15 und SP120 war diese Herangehensweise im Falle von SG60 nicht möglich. Im Zuge des hohen Dichteunterschieds zwischen sc. CO<sub>2</sub> und dem unporösen Mikropartikel und der damit äußerst rapiden Sedimentationsgeschwindigkeit, konnten an der oberen Messposition selbst bei maximal einstellbarer Drehzahl von 1500 RPM keine Mikropartikel detektiert werden. Hier wurde im Rahmen von Gleichung 56<sup>129</sup> eine idealisierte Berechnung der Sedimentationsgeschwindigkeit auf Basis der Äquivalenzgröße von 50µm angewendet.

Mithilfe von Gleichung 22 ist es nun möglich, durch Anpassung der Rührerdrehzahl, für alle SiO<sub>2</sub>-Partikel, gleiche Dispergierbedingungen (Newtonzahl gleich Eins) einzustellen.

Mit der gegebenen Sedimentationsgeschwindigkeit der verschiedenen SiO<sub>2</sub>-Partikel, dem eingesetzten Volumenanteil der SiO<sub>2</sub>-Partikel (abhängig von Einwaage und Schüttdichte) sowie der Dichte der acetonehaltigen sc. CO<sub>2</sub>-Phase, war es, damit unter Verwendung von Gleichung 22 möglich für alle SiO<sub>2</sub>-Partikel gleiche Dispergierbedingungen einzustellen. Aus Druck- und Temperaturänderung resultierende Dichteunterschiede wurde ebenfalls berücksichtigt. Entsprechend Gleichung 22 ist das Suspendierkriterium damit im Wesentlichen für alle SiO<sub>2</sub>-Partikel nur noch von der gewählten Newton-

<sup>128</sup> Sedimentation setzt abhängig vom Material etwas verzögert ein

<sup>129</sup> In Kombination mit der Stokes-Einstein Gleichung



Zahl abhängig. Im Falle von  $Ne=1$  wäre unter Idealbedingungen die eingetragene Rührerleistung gleich der Sedimentationsleistung. Unter diesen Bedingungen befindet sich, wie experimentell in Vorversuchen beobachtet wurde die Feststoffschicht der dispergierten SiO<sub>2</sub>-Partikel knapp unterhalb am oberen Messpunkt der UV-VIS-Messung.

Durch Anbringung des UV-VIS-Spektrometers am oberen Messpunkt war es somit möglich, unter Annahme von  $Ne=1$ , die Kinetik der Trägerung, welche in Abschnitt 7.3.2 behandelt wird, ohne störende Streuverluste (durch SiO<sub>2</sub> im Sichtbereich des Spektrometers) jedoch unter Wahrung der Dispergierbedingungen zu vermessen. Die entsprechenden Rührerdrehzahlen und vorliegenden Rührer-Reynoldszahlen, bei denen dieses Kriterium erfüllt war, sind in Abb. 108 im Anhang (Seite 229) zusammengestellt. Die Reynolds-Zahl ändert sich darin bei Änderung von Druck und Temperatur nicht linear mit der Rührerdrehzahl, da ebenfalls die sich mit Temperatur und Druck ändernde Dichte und Viskosität berücksichtigt werden muss. Wird die Anpassung der Rührerdrehzahl vernachlässigt (Arbeiten bei konstanten Rührerdrehzahlen) konnte in Vorversuchen eine unterschiedlich ausgeprägte Dispergierung der SiO<sub>2</sub>-Partikel abhängig von zugegebener SiO<sub>2</sub>-Masse und Typ beobachtet werden. Für konstante Rührerdrehzahlen ist dann eine vergleichbare Betrachtung der Trägerungsbedingungen nicht mehr gegeben, da abhängig von der zugegebenen SiO<sub>2</sub>-Menge für geringe Mengen eine Störung des UV-VIS-Spektrum bzw. bei hohen Mengen keine ausreichende Dispergierung auftrat. Basierend auf dem Suspendierkriterium sowie dem charakterisierten Suspendierprozess konnte wiederum der eigentliche Trägerungsprozess, wie im folgenden Abschnitt gezeigt, definiert durchgeführt und die Trägerungskinetik frei von Streuungsinterferenzen im UV-VIS-Spektrum verfolgt werden.

### **7.3.2. Einfluss der mittleren freien Weglänge auf die Depositionskinetik der Nanopartikel**

Gemäß den Vorarbeiten in Abschnitt 7.3.1 wurde der Einfluss des CO<sub>2</sub>-Drucks und der Zelltemperatur auf die Trägerung bei unterschiedlichen Anteilen von Gold zu SiO<sub>2</sub> ermittelt. Hierzu ist als Bezugsmaterial das SP120 ausgewählt worden. Wie bereits in Abschnitt 7.3.1 angedeutet, konnte die Trägerungskinetik an der oberen Messposition mittels UV-VIS-Spektrum verfolgt werden. Gemäß der bewährten Vorgehensweise bei der Auswertung wurde wiederum die zeitliche Änderung des SPR Peakintegral herangezogen. Entsprechend den Ausführungen im vorangegangenen Abschnitt sind die Rührbedingungen in der Messzelle an die zugegebene Menge an SiO<sub>2</sub>, Druck bzw. Temperaturbedingungen angepasst worden, wobei der Trägerungsprozess bei einer Newton-Zahl von 1,0 stattfand<sup>130</sup>. Ein Beispiel der bei 100 bar Zellinnendruck sowie einer Zelltemperatur von 40 °C aufgenommenen Messkurven ist in Abb. 54 für verschiedene Mengen an zuvor zugegebenem SP120 gezeigt.

Man erkennt darin einen vergleichbaren Abfall des Signals, wie er bereits in Abschnitt 7.2.3 in Abb. 47 A für die Rührversuche berichtet wurde. Durch die Überlagerung der Kinetik aus Abschnitt 7.2.3 mit der Trägerungskinetik, führte die Anwendung der Modellfunktion gemäß Leite et al. (Gleichung 19) nur zur unzureichenden Abbildung der Messdaten (siehe Abb. 104 im Anhang auf Seite 225). Aus diesem Grund sind die Kinetiken, welche auszugsweise in Abb. 54 dargestellt wurden, empirisch durch eine Logistik-Funktion angepasst. Diese ist mit folgender Logistik-Funktion gegeben:

---

<sup>130</sup> Widerstandskraft und Trägheitskraft der Sedimentation sind gleich groß → Partikel befindet sich in Schwebelage

$$f(t) = I_0 + \frac{I_{max} - I_0}{1 + \left(\frac{t}{t_0}\right)^p}$$

Gl. 24

Eine besondere Eigenschaft dieser Funktion besteht in dem Wendepunkt der Funktion, welcher direkt durch den Lageparameter  $t_0$  beschrieben wird. Damit kann  $t_0$  als charakteristische Zeitgröße zur Quantifizierung der Trägerungskinetik herangezogen werden, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

- Startzeitpunkt der Trägerungsprozesse ist bei allen Proben gleich
- Die rührprozessbedingte Konzentrationsabnahme welche in Abschnitt 7.2.3 beschrieben wurde, ist im Zuge der eingestellten Rührbedingungen bei allen Proben gleich stark ausgeprägt.

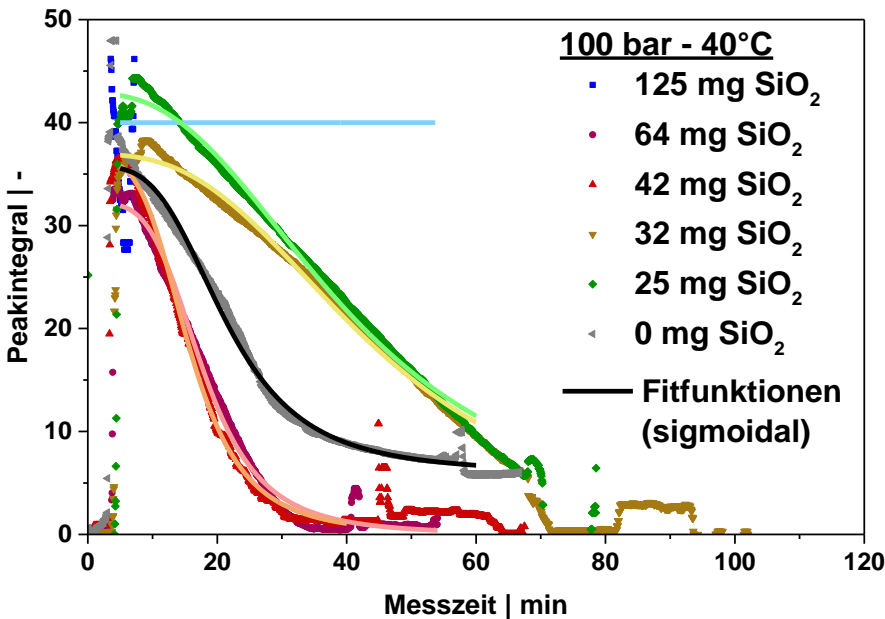


Abb. 54 Trägerungskinetik von AuNP auf SP120 (SiO<sub>2</sub>) bei 100 bar CO<sub>2</sub>-Druck und 40°C Zellinnentemperatur. Die als Linie eingezeichneten Messkurven zeigen den Fit der Messpunkte durch eine logistische Funktion in Anlehnung an Abschnitt 7.3.1.

Um die Validität der ersten Bedingung zu gewährleisten, wurden die im Folgenden betrachteten Messungen nach einem festen Protokoll durchgeführt. Entsprechend sind die experimentellen Arbeiten (z.B. öffnen des Druckventils) zu festgelegten Zeitpunkten durchgeführt worden. Somit ist für alle Messungen sichergestellt, dass die gleichen Startzeitpunkte für den beginnenden Trägerungsprozess eingehalten werden.

Mit Blick auf die zweite Bedingung hatte sich bereits im Abschnitt 7.2.3 aus Abb. 48 und Abb. 49 gezeigt, dass für Rührbedingungen mit  $Re < 4000$  ein geringer Partikelverlust auftrat. Im Falle von  $Re > 4000$  sind hingegen bereits unter Abwesenheit von SiO<sub>2</sub>, hohe Verluste sowie ein schnelles Abfallen der Konzentration beobachtet worden. Entsprechend wären im letzteren Fall die im Folgenden ermittelten Trägerungskinetiken durch den Verlusteffekt überlagert. Um eine Korrelation zwischen Trägerungs- und Verlustkinetik auszuschließen, ist in Abb. 55 der bei allen Versuchen gemessene charakteristische Zeitparameter  $t_0$  der gemessenen Abklingfunktion (AuNP-Konzentration) für die verschiedenen Reynoldszahlen aufgetragen. Zusätzlich sind Symbole eingezeichnet, welche eine Zuordnung der vorliegenden Druck und Temperaturbedingungen ermöglichen.

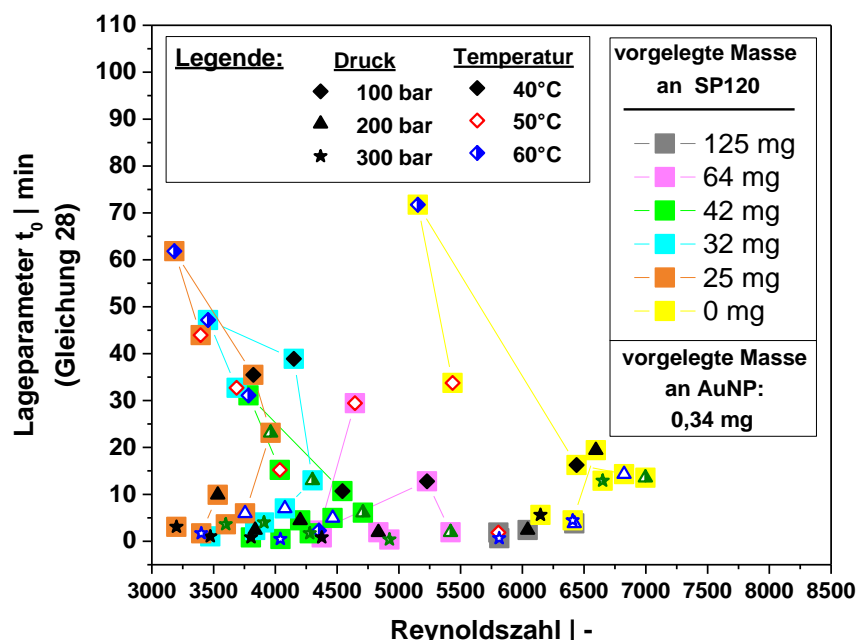


Abb. 55 Charakteristische AuNP-Depositionsdauer bei unterschiedlichen Rührbedingungen

Die in Abb. 55 aufgeführten Datenpunkte für 0 mg SiO<sub>2</sub> repräsentieren Messdaten aus Rührversuchen analog zu Abschnitt 7.2.3<sup>131</sup>. Alle anderen in Abb. 55 dargestellten Ergebnisse entstammen Versuchen bei angepasster Rührerdrehzahl<sup>132</sup>. Die bei den verschiedenen Bedingungen eingestellten Rührerdrehzahlen können Abb. 108 A-C (siehe Anhang Seite 229) entnommen werden. Entsprechend Abb. 55 ist im Falle des Einsatzes von SiO<sub>2</sub>, selbst bei Re > 4000, keine Korrelation der Abkling-konstante  $t_0$  der AuNP<sup>133</sup> mit der Reynolds-Zahl zu erkennen. Andererseits scheinen insbesondere Druck- und Temperaturbedingungen die eine geringe Dichte der sc.CO<sub>2</sub> bedeuten (niedrige Drücke und hohe Temperaturen), hohe Werte von  $t_0$  hervorzurufen. Entsprechend der Literatur, welche sich mit der Anwendung überkritischer Fluide bei Abscheidungsprozessen beschäftigt, wird hingegen häufig anstatt der Dichte die reduzierte Dichte<sup>134</sup> der CO<sub>2</sub>-Phase verwendet [12 Sai] [11 Xia]. Eine Auftragung der bei verschiedenen Drücken und Temperaturen gemessenen Lageparameter  $t_0$  gegen die reduzierte Dichte der sc. CO<sub>2</sub>-Phase ist in Abb. 56 gezeigt.

<sup>131</sup> ohne SiO<sub>2</sub> Zugabe bei 440 RPM

<sup>132</sup> Ziel war es dabei, in Anlehnung an das bereits eingeführte Sedimentationskriterium nach Eienkel (siehe Anhang ab Seite 224), gleiche Dispergierbedingungen für die unterschiedlichen Versuchsbedingungen (Newton Zahl gleich Eins) und eine weitestgehend störungsfreie UV-VIS-Messung zur Aufnahme der Trägerungskinetik zu gewährleisten [77 Ein] [08 Mül]. Entsprechend Gleichung 22 berücksichtigt das verwendete Modell von Eienkel folglich Änderungen von Dichte und Viskosität der CO<sub>2</sub>-Phase sowie die unterschiedlichen Mengen an zugegebenem SiO<sub>2</sub>. Die damit notwendige vorangehende Berechnung von Dichte und Viskosität der sc. CO<sub>2</sub>-Phase in Abhängigkeit von Druck, Temperatur, Volumenanteil an Aceton, erfolgte auf Basis einer umfassenden Dissertation [07 Kun] zu diesem Thema. Eine Übersicht über den Einfluss der Parameter auf die Dichte und Viskosität der sc. CO<sub>2</sub>-Phase ist im Anhang auf Seite 231 in Abb. 107 gezeigt.

<sup>133</sup> proportional zur Trägerungsgeschwindigkeit der AuNP auf SiO<sub>2</sub>

<sup>134</sup> Normierung auf die Dichte der sc. CO<sub>2</sub>-Phase am kritischen Punkt (73,7 bar; 31 °C)

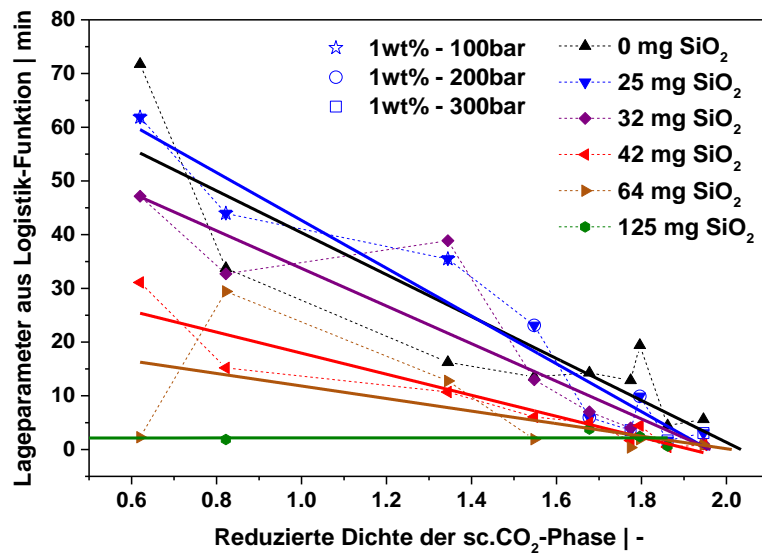


Abb. 56: Änderung der charakteristischen Adsorptionszeit (gleiche Messdaten wie in Abb. 57 auf Seite 127) mit der reduzierten Dichte der sc. CO<sub>2</sub>-Phase für unterschiedliche Mengen an zugegebenem SiO<sub>2</sub>.

Bei der Beschreibung von Filtrationsprozessen von Nanopartikeln aus der Gasphase (z.B. an Fasern in einem Luftfilter), zeigen Prezko et al. dass die Adsorptionskinetik wesentlich von der mittleren freien Weglänge der Fluid-Moleküle (hier sc. CO<sub>2</sub>) bzw. der daraus berechneten Knudsen-Zahl abhängt [08 Pre]. Die Zusammenhänge zwischen der Adsorptionseffizienz und der Knudsen-Zahl bzw. der mittleren freien Weglänge wurden bereits in Abschnitt 3.1 näher erläutert. Basierend auf den in Abb. 56 (Seite 127) gezeigten Ergebnissen wurde deshalb die charakteristische Zeit  $t_0$  in Abb. 57 gegen die berechnete Druck und temperaturabhängige mittlere freie Weglänge der CO<sub>2</sub>-Moleküle aufgetragen.

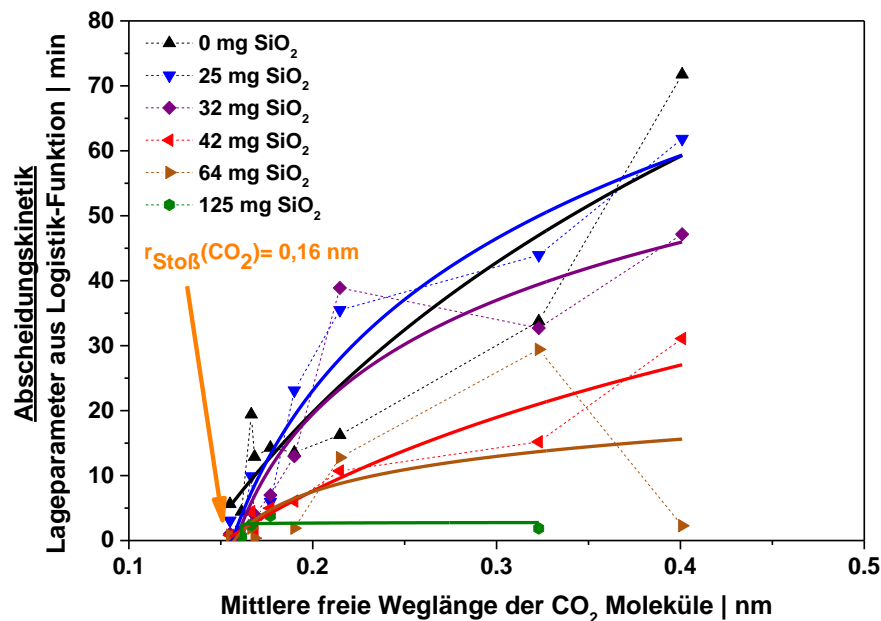


Abb. 57 Änderung der charakteristischen Adsorptionszeit mit der mittleren freien Weglänge der sc. CO<sub>2</sub>-Phase für unterschiedliche Mengen an zugegebenem SiO<sub>2</sub>.

Es zeigt sich das  $t_0$  mit steigender mittlerer freien Weglänge einen zunehmenden Trend aufzeigt. Trotz der signifikanten Streuung der Messdaten wurde dieser willkürlich als logarithmisch angenommen. Anhand der Messpunkte fällt auf, dass die Trägerung mit besonders hoher Geschwindigkeit stattfindet ( $t_0 \rightarrow 0$ ), sobald die mittlere freie Weglänge der CO<sub>2</sub>-Moleküle gegen einen Wert von ca. 0,16 nm tendiert. In Tab. 9 die Schnittpunkte der angenommenen logarithmischen Trendfunktionen für verschiedene Mengen an zugegebenen SP120, mit der Abszisse zusammengefasst. Als Mittelwert der darin gezeigten Ergebnisse ergibt sich eine kritische freie Weglänge von 0,16 nm  $\pm$  0,01 nm. Dieser Wert entspricht dabei genau dem Stoßradius der CO<sub>2</sub>-Moleküle, welcher sich, wie im Abschnitt 3.1 bereits erwähnt, aus dem Ausschlussvolumen der Van-der-Waals Gleichung der CO<sub>2</sub>-Moleküle errechnet. Auf eine nähere Interpretation von diesem Ergebnis wird im Folgenden näher eingegangen.

Tab. 9 In Abb. 57 B ermittelte Schnittpunkte der Logarithmusfunktionen mit der Abszisse (mittlere freie Weglänge der CO<sub>2</sub>-Moleküle) sowie den aus den Einzelwerten gebildeten Mittelwert.

	Schnittpunkt x-Achse [nm]	
0 mg SiO <sub>2</sub>	0,14	
25 mg SiO <sub>2</sub>	0,16	
32 mg SiO <sub>2</sub>	0,16	
42 mg SiO <sub>2</sub>	0,15	
64 mg SiO <sub>2</sub>	0,16	
125 mg SiO <sub>2</sub>	0,16	Fehler [nm]
Mittelwert	0,16	0,01

Um die Transportbedingungen anhand der Knudsen-Zahl abzuschätzen, ist die Partikelgröße der AuNP mittels ADC und TEM vor der Hochdruckträgerung bestimmt. Hierbei wurde eine mittlere anzahlgewichtete hydrodynamische Partikelgröße von 3,4 nm (ADC) bzw. ein mittlerer Partikeldurchmesser von 2,7 nm (siehe Abb. 103 im Anhang Seite 224) ermittelt. Da anzunehmen ist, dass sich die Partikel während der Diffusionsprozesse eher gemäß ihrer hydrodynamischen Partikelgröße verhalten, wurde die Knudsen-Zahl unter Zuhilfenahme von Gleichung 7 und der mittleren hydrodynamischen Partikelgröße von 3,4 nm berechnet.

Für die in Abb. 57 gefundene kritische freie Weglänge von 0,16 nm, errechnet sich die minimale Knudsen-Zahl mit  $Kn = 2 \cdot 0,16 \text{ nm} / 3,4 \text{ nm} = 0,094$ . Alle anderen Trägerungsbedingungen finden hingegen bei höherer Knudsen-Zahl bis hin zu 0,24 statt. Interessanterweise befindet sich der gefundene Grenzwert von  $Kn = 0,094$  nahe der Grenze zwischen „Particle Slip“ und dem Übergangsbereich hin zum „Free-Molecular-Regime“ (Grenze bei  $Kn = 0,1$ ). Dieser Bereich kann als Übergang vom makroskopischen Gleichgewichtsprozess ( $Kn < 0,1$ ) hin zum mikroskopischen nicht Gleichgewichtssystem ( $Kn \gg 0,1$ ) verstanden werden, wobei sich das Diffusionsregime direkt auf die Kinetik der Nanopartikelabscheidung auswirkt. Entsprechend wird die Bewegung der Nanopartikel bei Knudsen-Zahlen oberhalb von 0,1 zunehmend in Richtung des „Free-Molecular-Regime“ verschoben, womit die Nanopartikeldiffusion zunehmend weniger durch Stöße zwischen AuNP und CO<sub>2</sub>-Molekülen behindert wird. In diesem Zusammenhang ist von Molekülen im „Free-Molecular-Regime“ bekannt, dass die

Stoßwahrscheinlichkeit mit Oberflächen bei steigender Knudsen-Zahl abnimmt [02 Bir]. Auf Basis dieser Erklärung (AuNP verhalten sich wie freie Moleküle) ist es denkbar, dass für Druck- und Temperaturbedingungen, welche eine hohe Knudsen-Zahl bewirken, die Relaxationszeit der Diffusion ansteigt (seltener Richtungsänderung während der Teilchendiffusion), womit sich die Stoßwahrscheinlichkeit der AuNP mit den SiO<sub>2</sub>-Mikropartikeln verringert bzw. die Abscheidungsdauer ansteigt.

Eine alternative Interpretation dieser Beobachtung könnte jedoch ebenfalls in Analogie zum Prinzip von häufig in der Nahrungsindustrie angewendeten Anti-Solvens-Verfahren stehen. Hierbei wird sc. CO<sub>2</sub> eingesetzt, um die Löslichkeitsgrenze eines im Solvens gelösten Stoffes schlagartig herabzusetzen und die plötzliche Kristallisation zu initiieren [14 Mei]. Im vorliegenden Fall, könnte damit das sc. CO<sub>2</sub> die stabilisierende Wirkung des Acetons (z.B. durch dessen Enolatmodifikation) senken, indem das Aceton, durch das sc. CO<sub>2</sub> mit steigendem Druck zunehmend extrahiert wird<sup>135</sup>. Da jedoch im Rührversuch aus Abschnitt 7.2.3 auch bei 300 bar und 60 °C nur eine geringfügige Agglomeration der AuNP während der Überführung beobachtet wurde, wäre dieser Destabilisierungsmechanismus nur begrenzt wirksam. Dieser Aspekt wird im folgenden Kapitel erneut aufgegriffen und unter dem Gesichtspunkt der AuNP-Beladung erneut diskutiert und vertieft.

Zusammenfassend konnte mit diesem Kapitel gezeigt werden, dass die AuNP-Abscheidung auf SiO<sub>2</sub> für eine hohe Dichte des sc. CO<sub>2</sub> bzw. eine kleine mittlere freie Weglänge der CO<sub>2</sub>-Moleküle stark beschleunigt abläuft. In diesem Zusammenhang wurde gezeigt, dass die Trägerung genau dann instantan (und möglicherweise unspezifisch) stattfindet, sobald die mittlere freie Weglänge dem Stoßradius der CO<sub>2</sub>-Moleküle entspricht. Andererseits kann für die Trägerungsdauer ein mit zunehmender mittlerer freier Weglänge korrelierender logarithmischer Trend postuliert werden, welcher jedoch unter Berücksichtigung der Datenstreuung mit einer größeren Zahl an kinetischen Messdaten belegt werden sollte. In diesem Zusammenhang konnte mit zunehmender vorgelegter Masse an SiO<sub>2</sub>, wie zu erwarten, ein beschleunigter Trägerungsprozess der AuNP beobachtet werden. Unter dem bewährten Konzept der Knudsen Zahl bzw. der mittleren freien Weglänge, wird die gefundene Kinetik im folgenden Abschnitt durch Untersuchungen zur Adsorptionseffizienz ergänzt.

### **7.3.3. Effizienz des Trägerungsprozesses bei Einsatz überkritischer Fluide**

Um einen besseren Einblick in die Hintergründe der AuNP-Adsorption zu erhalten, wurde neben der Abscheidungskinetik, die Depositionseffizienz der AuNP auf SiO<sub>2</sub>-Mikropartikel untersucht. Hierzu sind die im Hochdruck behandelten Au/SiO<sub>2</sub>-Mikropartikel mit Königswasser versetzt worden, um den Goldanteil als AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> Ionen gelöst, mittels ICP-MS-Analyse zu bestimmen. Die Durchführung der ICP-MS-Messungen erfolgte dabei im Arbeitskreis für instrumentelle Analytik von Prof. Dr. Schramm an der Hochschule Niederrhein (unter Anleitung von Michail Dronov). Die Ergebnisse sind in Abb. 58 A dargestellt.

Es zeigt sich darin ein ebenfalls zu den kinetischen Betrachtungen äquivalenter linearer Trend zwischen Beladung und reduzierter Dichte der CO<sub>2</sub>-Phase. Bei höheren Zahlenwerten der reduzierten Dichte streuen die Daten jedoch signifikant. Um den Trägerungsprozess nach nanotechnologischen Prinzipien zu charakterisieren, wurde mithilfe der gemessenen BET-Oberfläche der SiO<sub>2</sub>-Partikel (SP120) aus Tab. 17 (Anhang Seite 221), der eingesetzten SiO<sub>2</sub>-Masse, sowie der mittels ADC ermittelten massengewichteten

<sup>135</sup> Unter der Annahme einer Stabilisation der AuNP z.B. durch am AuNP adsorbierte Enolate

AuNP-Größe von 4,3 nm, die Oberflächenbeladung der behandelten SiO<sub>2</sub>-Partikel berechnet. Die Massenwichtung der Partikelgrößenverteilung wurde an dieser Stelle bevorzugt, da in der folgenden Betrachtung ebenfalls Massenbeladungen verwendet werden. Die Oberflächenbeladung der SiO<sub>2</sub>-Partikel wurde dementsprechend anhand von folgender Formel berechnet:

$$\theta_S = \frac{\theta_{AuNP}}{1 - \theta_{AuNP}} \cdot \frac{1}{\left( BET_{SiO_2} \cdot \rho_{Au} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot (d_{AuNP})^3 \right)} \quad \text{Gl. 25}$$

Hierbei stellt  $\theta_{AuNP}$  die gemessene Massenbeladung der SiO<sub>2</sub>-Partikel (wt% / 100),  $BET_{SiO_2}$  die BET-Oberfläche der SiO<sub>2</sub>-Partikel,  $\rho_{Au}$  die Dichte von Gold sowie  $d_{AuNP}$  die massengewichteten AuNP-Partikelgröße dar. Eine Auftragung am Beispiel von 200 bar ist in Abb. 58 B gezeigt.

Die Ergebnisse bei 100 bar und 300 bar sind im Anhang in Abb. 106 A und B zu finden. Da die Adsorption von lasergenerierten Nanopartikeln an oxidischen Trägerstrukturen typischerweise einer Freundlich-Isotherme folgen [12 Wag] [15 Mar], wurden die Daten in Abb. 58 B sowie Abb. 106 A und B mit einer entsprechenden Korrelation (siehe Gleichung 26) angenähert:

$$\theta_S = a \cdot \theta^b \quad \text{Gl. 26}$$

Aus Abb. 58 B sowie Abb. 106 A und B erkennt man, dass die vorliegenden Daten durch diese Korrelation gut beschrieben werden können. Zur Verifizierung der Validität von Gleichung 26 sind die Messdaten aus Abb. 58 zusätzlich in Abb. 105 (siehe Anhang Seite 226) in doppelt logarithmischer Auftragung dargestellt. Hierbei zeigt sich in Abb. 105 ein linearer Trend der Messdaten, was die Korrelation mit einer Freundlich-Isotherme unterstützt. Um den Einfluss der gewählten Druck- und Temperaturbedingungen auf die Nanopartikeladsorption abzuschätzen, sind die Vorfaktoren („a“), welche aus der Anpassung der Freundlich-Isothermen ermittelt wurden, in Abb. 59 gegen die mittlere freie Weglänge aufgetragen. Der Vorfaktor „a“ der anhand von Gleichung 25 gegebenen Isothermen stellt dabei anschaulich die Oberflächenbeladung der SiO<sub>2</sub>-Partikel bei einer Sollbeladung von 1 wt% dar ( es gilt  $Y = a \cdot (1^b) = a$ ). Der Parameter „a“ wird im Folgenden deshalb als „Oberflächenbeladung bei 1wt%“ bezeichnet.

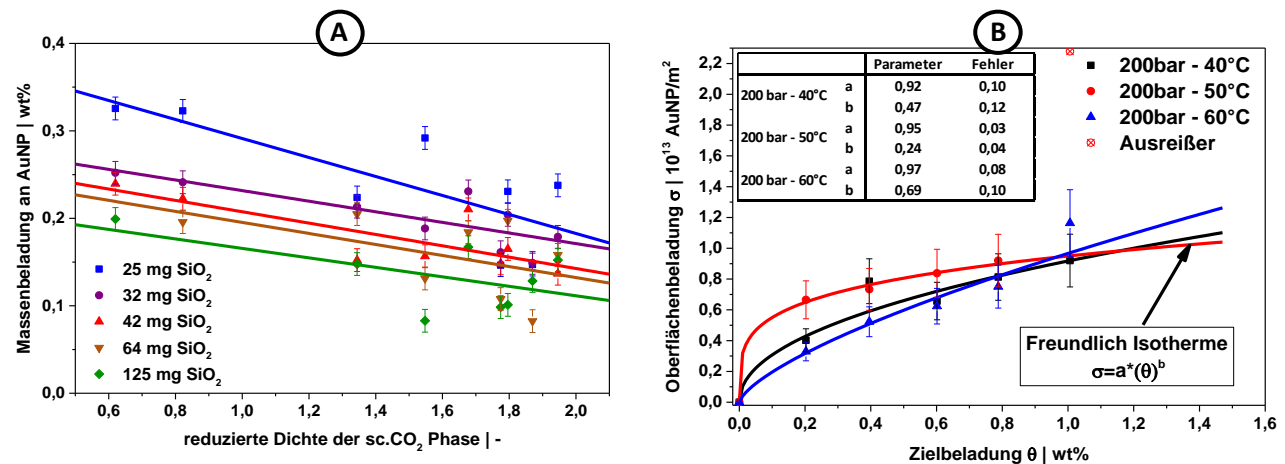


Abb. 58 Ergebnisse der Trägerung von AuNP auf SP120 (SiO<sub>2</sub>) unter überkritischen Bedingungen; A: Mittels ICP-MS ermittelte Massenbeladung von AuNP auf SiO<sub>2</sub>. B: Adsorptionsisotherme bei 200 bar inklusive Fit der Freundlich Isotherme.

In Analogie zur gefundenen Abhängigkeit der Trägerungskinetik, zeigt sich gemäß Abb. 59 für die Oberflächenbeladung bei 1wt% ebenfalls ein logarithmischer Anstieg mit zunehmender mittlerer freier

Weglänge der CO<sub>2</sub>-Moleküle. Die Oberflächenbeladung nähert sich dem Wert Null an, wenn die mittlere freie Weglänge der CO<sub>2</sub>-Moleküle einen Wert von  $0,14\text{ nm} \pm 0,04\text{ nm}$  unterschreitet. Diese kritische mittlere freie Weglänge der CO<sub>2</sub>-Moleküle stimmt im Rahmen des Parameterfehlers gut mit dem bei den kinetischen Untersuchungen abgeschätzten Wert von  $0,16\text{ nm} \pm 0,01\text{ nm}$  überein.

Bei der Interpretation der kinetischen Ergebnisse in Abschnitt 7.3.2 wurde zwischen dem Einfluss der Knudsen-Zahl und einer Wirkung des CO<sub>2</sub> als Antisolvens [14 Mei] unterschieden. Aus den kinetischen Resultaten konnte jedoch keiner der beiden Wirkweisen ausgeschlossen werden. Zieht man die Ergebnisse zur Oberflächenbeladung hinzu, kann die Wirkweise des CO<sub>2</sub> als Antisolvens ausgeschlossen werden. Als Antisolvens wäre gerade bei einem hohen CO<sub>2</sub>-Druck und geringer Temperatur (kleine mittlere freie Weglänge), aufgrund des hohen Anteils des Antisolvens CO<sub>2</sub>, eine hohe Depositionseffizienz zu erwarten gewesen. Wie aus Abb. 59 hervorgeht, war die erzielte Oberflächenbeladung (für 1 wt% = Vorfaktor „a“) jedoch gerade unter jenen Druck- und Temperaturbedingungen besonders groß, welche geringere Mengen an CO<sub>2</sub> bzw. eine hohe mittlere freie Weglänge der CO<sub>2</sub>-Moleküle herbeiführen (z.B. 100 bar und 60 °C). Entsprechend scheint die Trägerung weniger durch eine AuNP-Destabilisierung getrieben zu sein, sondern durch einen diffusionskinetischen Effekt, wobei eine Reduzierung von Stößen zwischen AuNP und CO<sub>2</sub>-Molekül eine höhere Depositionseffizienz ermöglicht. Über den Effekt einer höheren Depositionseffizienz von Nanopartikeln an Mikrostrukturen bei steigender mittlerer freier Weglänge bzw. Knudsen Zahl, wird in diesem Zusammenhang auch bei Gasphasenabscheidungsprozessen in der Abluftreinigung berichtet [08 Pre].

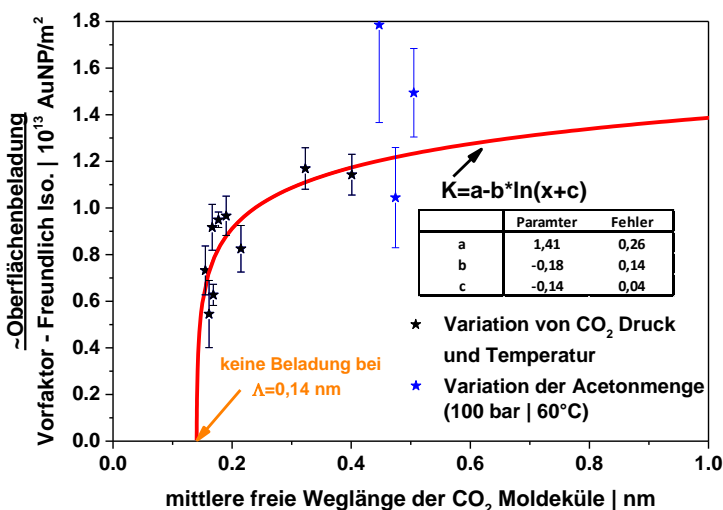


Abb. 59 Einfluss der mittleren freien Weglänge der CO<sub>2</sub>-Moleküle auf die spezifische Oberflächenbeladung von SP120 (SiO<sub>2</sub>) bei 1 wt% AuNP. Zusätzlich ist eine Anpassung der Messdaten durch eine empirische Logarithmusfunktion zur Trendabschätzung gezeigt.

Ein Überblick über die Änderung der mittleren freien Weglänge mit dem CO<sub>2</sub>-Druck, der Temperatur und der zugegebenen Menge an Aceton ist in Abb. 65 A und B (siehe Anhang Seite 172) zusammengefasst. Die Berechnung erfolgte auf Basis der Dichte und Viskosität von CO<sub>2</sub> gemäß der Datenbank des NIST



(siehe Abb. 107 im Anhang Seite 228) sowie unter Anwendung von Gleichung 10 (Seite 30)<sup>136</sup>. Dementsprechend steht dieser Effekt scheinbar mit den gasähnlichen Eigenschaften der sc. CO<sub>2</sub>-Phase in Verbindung. Um die mittlere freie Weglänge ohne Änderung von Temperatur und Druck noch weiter zu erhöhen und den in Abb. 59 gezeigten logarithmischen Trend noch detaillierter zu testen, wurden die Experimente mit unterschiedlichen Mengen an Aceton wiederholt. Dazu sind die Druck und Temperaturbedingungen derartig ausgewählt worden, dass eine hohe Depositionseffizienz zu erwarten war (100 bar und 60 °C).

Anschließend wurde die Menge an in der Zelle vorgelegtem Kolloid (und damit an Aceton), von 1,5 ml auf 1,15 ml, 0,75 ml und 0,375 ml reduziert. Um die Masse und Anzahl an zugegebenen AuNP konstant zu halten, wurde das Ausgangskolloid vorher auf ein definiertes Volumen eingengt und somit die Konzentration äquivalent (1,3x | 2x | 4x) erhöht. Die aus diesen Versuchen ermittelten Oberflächenbeladungen für verschiedene SiO<sub>2</sub>-Mengen sind im Anhang in Abb. 106 C aufgetragen und in Analogie zum bisherigen Vorgehen mit Freundlich-Isothermen angepasst worden. Die Vorfaktoren der Fitfunktion wurden zusätzlich in Abb. 59 mit blauen Sternsymbolen eingezeichnet. Man erkennt aus Abb. 59, dass diese zusätzlichen Messpunkte den Trend fortsetzen, wenn auch mit einer größeren Streuung, welche mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den Aufkonzentrierungsschritt des Kolloides zur Konstanthaltung der zugegebenen Menge an AuNP zurückzuführen ist. Der Messpunkt mit einem Y-Wert von 1,8 (entspricht 1,3x Konzentration) wurde als Ausreißer betrachtet, da dieser entsprechend Abb. 106 C aus einer Freundlich-Isotherme mit einem Exponenten („b“) größer eins hervorgeht.

Entsprechend erkennt man anhand von Abb. 59, dass die postulierte Steigerung der Oberflächenbeladung mit einer zunehmenden mittleren freien Weglänge der CO<sub>2</sub>-Moleküle möglich ist. In Anlehnung an Abb. 65 A und B (siehe Anhang Seite 172) kann die mittlere freie Weglänge dabei z.B. durch Erhöhung der Temperatur auf 80 °C und gleichzeitiger Senkung des angewendeten CO<sub>2</sub>-Drucks auf 80 bar sowie Verminderung der zugegebenen Menge (<1,5 ml) an Aceton (pro 11,83 ml Zellenvolumen) über den hier betrachteten Rahmen hinaus auf bis zu 0,7-0,9 nm ausgedehnt werden. Es ist dabei jedoch zu beachten, dass hierbei entsprechend Abb. 57 B ebenfalls eine signifikant erhöhte Trägerungsdauer zu erwarten ist. Zusätzlich wird bei einer Temperatur von 80 °C nach Versuchsende (vor dem Entspannen der Zelle) ebenfalls ein zusätzlicher Kühlungsschritt auf unter 56 °C notwendig<sup>137</sup>.

Eine andere Methodik, um die Beladung sukzessive zu erhöhen, besteht in der Anwendung von sich wiederholenden Trägerungsschritten. Eine solche Mehrfachträgerung wurde im Rahmen der Untersuchungen für die beiden Grenzbedingungen 100 bar - 60°C ( $\Lambda_{CO_2} = 0,400 \text{ nm}$  – hohe Trägerungseffizienz) und 300 bar – 40°C ( $\Lambda_{CO_2} = 0,155 \text{ nm}$  – geringe Trägerungseffizienz) durchgeführt.

---

<sup>136</sup> Die Stoffmenge an CO<sub>2</sub> konnte aus dem Zellvolumen von 11,83 ml und dem, unter dem gewählten Druck und Temperatur vorliegenden, molaren CO<sub>2</sub>-Volumen (NIST Datenbank) ermittelt werden. Die Stoffmenge an Aceton ergab sich analog aus dem zugegebenen Volumen an Aceton und dessen Molvolumen.

<sup>137</sup> Dies ist notwendig um ein Verdampfen von Aceton unter atmosphärischen Bedingungen und somit einer unkontrollierte Abscheidung nicht geträgerter AuNP auf der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche unter Agglomeration zu vermeiden. Unter den hier vorgestellten Bedingungen von 60 °C war dies noch nicht notwendig, da das Entspannen der Zelle, die Innentemperatur, durch den Joule-Thomson-Effekt kurzzeitig stark herunterkühlte. Bei höheren Temperaturen und niedrigeren Zellinnendrüken wird durch den geringeren Innendruck jedoch weniger thermische Energie durch den J-T-Effekt abgeführt, womit die Gefahr besteht, dass Kolloidrückstände beim Öffnen der Zelle eindampfen.

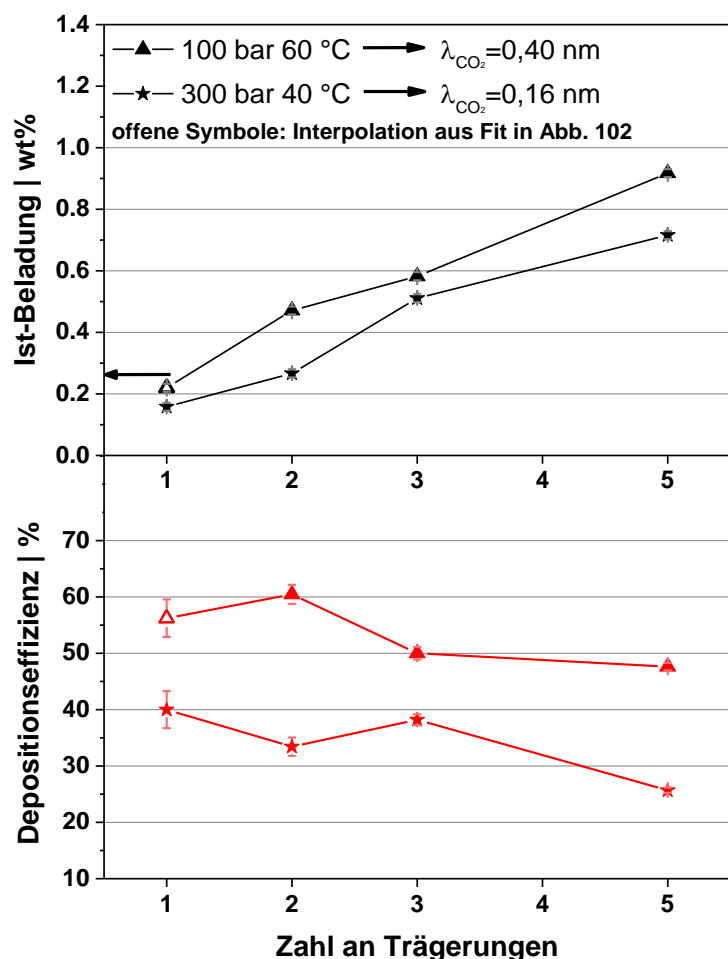


Abb. 60 In Schwarz (oben): AuNP-Beladung von SP120 (SiO<sub>2</sub>) bei Wiederholung der Trägerung. In Rot (unten): zugehörige Depositionseffizienz.

In Abb. 60 sind die dabei erzielten Massenbeladungen und Depositionseffizienzen gezeigt<sup>138</sup>. Entsprechend ist für beide Bedingungen ein linearer Zusammenhang von Beladung und Zyklenzahl erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass in einem Zyklus ein konstanter Anteil an AuNP auf SiO<sub>2</sub> Partikeln abgeschieden werden kann. Dementsprechend wurde für beide Grenzfälle gemäß Abb. 60 eine Depositionseffizienz kleiner als 100 % gefunden. Im Falle von 100 bar und 60 °C fiel diese im Falle der ersten beiden Zyklen mit  $\epsilon(Z1 - Z2) = 58,3\% \pm 2,5 \%$  am höchsten aus. Anschließend tritt ein Knickpunkt auf, womit bei Anwendung weiterer Zyklen ein abfallender Trend beobachtet wird. Bei Anwendung von Trägerungsbedingungen unter 300 bar und 40 °C bleibt die Trägerungseffizienz innerhalb der ersten drei Zyklen konstant  $\rightarrow \epsilon(Z1 - Z3) = 37,2 \% \pm 2,0 \%$ . Nach diesen drei Zyklen wird ebenfalls ein Abfall der Depositionseffizienz beobachtet. Vergleicht man die erreichte

<sup>138</sup> Man beachte, dass das darin gezeigte offene Dreieck bei 100 bar und 60 °C einen linear (aus den Beladungen) interpolierten Datenpunkt darstellt. Der Messpunkt selbst wurde in Abb. 106 A als Ausreißer identifiziert, welcher mit hoher Wahrscheinlichkeit im Rahmen der Probenvorbereitung zur ICP-MS-Messung zustande kam.

Gesamtbeladung der AuNP auf den SiO<sub>2</sub> Mikropartikeln am jeweiligen Knickpunkt, werden für beide Grenzfälle Beladungen von ca. 0,5 wt% gefunden. Die Bedeutung dieser 0,5 wt% wird im folgenden Kapitel unter Berücksichtigung der Eindringtiefe der AuNP näher erläutert.

Entsprechend den Ausführungen aus Abschnitt 7.2.3 ist zur ganzheitlichen Betrachtung der Vorgänge die Berücksichtigung des Verlustes von Teilen des Nanopartikelkolloides notwendig. Diese Verluste sind durch den Rührprozess bedingt und mit dem vorliegenden Aufbau nicht vermeidbar. Die Reynolds-Zahl, bei welcher diese Trägerungen durchgeführt wurde, betrug in Anlehnung an Abb. 108 (siehe Anhang Seite 229) in beiden Fällen  $Re \approx 4300$ . Gemäß Abb. 49 aus Abschnitt 7.2.3 wurden bei  $Re = 4300$  nach dem Rührprozess (ohne SiO<sub>2</sub>), noch etwa 50 % der AuNP im Überstand wiedergefunden. Unter Berücksichtigung eines solchen Verlustes an AuNP wäre maximal eine etwa 50%ige Depositionseffizienz möglich. Andererseits wird in Abb. 60 (bei 100 bar und 60 °C) jedoch eine Depositionseffizienz von  $\epsilon(64 \text{ mg SiO}_2) = 58 \% \pm 2,5 \%$  beobachtet. Unter der Annahme, dass sich Adsorptionskinetik und Verlustkinetik überlagern, ist dies durch eine Teilkompensation der beobachteten Verluste (ohne SiO<sub>2</sub>) bei Anwesenheit von SiO<sub>2</sub> erklärbar. Basierend auf dieser Annahme liegt somit die Schlussfolgerung nahe, dass die effektive Depositionseffizienz für 100 bar und 60 °C im Falle eines Ausschlusses von rührprozessbedingten Nanopartikelverlusten im Zyklus 1 und 2 tatsächlich 100% betragen hätte. Die im Allgemeinen bei 300 bar und 40 °C beobachtete geringere Depositionseffizienz ist wiederum mit den Ergebnissen aus Abb. 59 konsistent, wonach eine Trägerung bei kleinerer mittlerer freier Weglänge bzw. geringer Knudsenzahl eine verminderte Oberflächenbeladung bedingte.

Zusammenfassend wurde in dieser Untersuchung gezeigt, dass eine Trägerung von AuNP aus überkritischer Phase auf SiO<sub>2</sub>-Mikropartikeln prinzipiell durchführbar ist. Anhand von ICP-MS-Ergebnissen konnten Adsorptionsisothermen gemäß Freundlich beobachtet werden. Hierbei wurden besonders hohe Oberflächenbeladungen unter Bedingungen erreicht, bei denen eine große mittlere freie Weglänge der CO<sub>2</sub>-Moleküle (bzw. Knudsen-Zahl) vorlag. Dies ist insbesondere bei hoher Temperatur (hier 60 °C), möglichst geringem CO<sub>2</sub>-Druck (hier 100 bar) und einem kleinen Anteil an Aceton der Fall. Der Einfluss der Knudsen-Zahl bedingt hierbei das vorliegende Diffusionsregime der AuNP, welches im Fall sehr großer Knudsenzahlen (bzw. mittlerer freier Weglängen des CO<sub>2</sub>-Moleküls) hin zum „Free-Molecular-Regime“ tendiert. Dieses Regime ist hierbei durch eine weitestgehend ungehinderte Diffusion gekennzeichnet, was die Abscheidungseffizienz durch effektivere Partikelkollisionen erhöhen könnte. Bei der Anwendung von Mehrfachträgerungen konnte im betrachteten Beladungsbereich, mit steigender Zyklenzahl, die Beladung sukzessive und linear gesteigert werden. Die Depositionseffizienz war dabei, mit zunehmender Zyklenzahl, bis zum Erreichen einer Massenbeladung von 0,5 wt% konstant. Im Falle der optimierten Trägerungsbedingungen bei hohen Knudsen-Zahlen (100 bar und 60 °C) kann unter Berücksichtigung des rührprozessbedingten AuNP-Verlustes eine Effizienz der Trägerung von 100 % erreicht werden. Bei zunehmender Zyklenzahl und Beladungen oberhalb von 0,5 wt% sank die Depositionseffizienz jedoch deutlich.

Da im Falle hoher mittlerer freier Weglängen entsprechend Abschnitt 7.3.2 eine verzögerte Partikelabscheidung auftritt, sind bei diesen Bedingungen beste Voraussetzungen zur Deponierung der Nanopartikel innerhalb der Porenstruktur gegeben. Hierbei ist aufgrund der geringen Trägerungsgeschwindigkeit eine höhere Diffusionsdauer in den Poren zu erwarten, womit die Eindringtiefe der AuNP in die Porenstruktur besonders groß ausfallen sollte. Um diese Hypothese zu prüfen, wird im folgenden Kapitel die Porengängigkeit der AuNP näher betrachtet.

### 7.3.4. Räumliche Verteilung der Nanopartikel im porösen Medium

Anhand der Ergebnisse des vorherigen Abschnitts 7.3.3 konnte gezeigt werden, dass bei Mehrfachträgerung unter 300 bar und 40 °C bzw. 100 bar und 60 °C, die Depositionseffizienz erst nach dem dritten bzw. zweiten Zyklus abnahm. Unter diesen Bedingungen beträgt die vorliegende Beladung der AuNP in beiden Fällen ca. 0,5 wt% bzw. 8,5 Vol%<sup>139</sup>. Mit dem bereits zuvor angeführten AuNP-Durchmesser von 4,3 nm und der BET-Oberfläche des SP120 von  $304 \frac{m^2}{g}$  ergibt sich mit Gleichung 25 damit eine Oberflächenbeladung von  $1,998 \cdot 10^{13} \frac{AuNP}{m^2 SiO_2}$ . Unter Berücksichtigung einer kubisch flächenzentrierten Kugelpackung der AuNP mit einer Raumausbeute von 74 % und dem Footprint der AuNP  $\left(\frac{\pi}{4} \cdot d_{AuNP}^2\right)$ , folgt eine prozentuale Flächenbeladung der zugänglichen BET Oberfläche eines SP120 Partikel mit AuNP von 0,04 %<sup>140</sup>. Da für Beladungen  $w > 0,5 wt\%$  die Depositionseffizienz gemäß Abb. 60 für beide betrachteten Bedingungen einen abnehmenden Trend aufzeigt, scheint dementsprechend nicht die gesamte BET Oberfläche für die AuNP zugänglich gewesen zu sein, womit eine zunehmende Blockierung von Poren durch AuNP stattgefunden haben könnte.

Nimmt man wiederum hypothetisch einen unporösen Partikel mit einer Größe von 50 µm und der AuNP Beladung von 0,5 wt% an, ergäbe sich andererseits eine prozentuale Oberflächenbeladung von 270 %, was nahezu drei Monolagen aus AuNP entspräche. Somit stellt sich die Frage, ob die AuNP als Multilage die Oberfläche belegen, oder ob ein Teil der AuNP in das Porengefüge vordringen konnte. Zur Aufklärung der Fragestellung wurden deshalb am IMECS des Universitätsklinikums in Essen im Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. Elke Winterhager Mikrotomschnitte von den Au-SiO<sub>2</sub>-Proben (durch Frau Sylvia Voortmann) angefertigt und im TEM durch PD. Dr. med. Holger Jastrow vermessen worden. Eine nähere Beschreibung dieser Methodik ist im Anhang auf Seite Abb. 109 zu finden. Als repräsentative Probe wurden die SiO<sub>2</sub>-Partikel ausgewählt, welche bei 100 bar und 60 °C beladen wurden (große Knudsenzahl). Ein repräsentativer Ausschnitt der gefundenen Bilder ist in Abb. 61 gezeigt.

Durch Vergleich verschiedener Mikropartikel zeigte sich, dass eine heterogene Verteilung der AuNP an unterschiedlichen SiO<sub>2</sub>-Partikeln vorlag. Entsprechend Abb. 61 A und B liegen in der gleichen Probe einerseits Mikropartikel vor, bei welchen die AuNP ca. 109 nm<sup>141</sup> tief ins Material diffundieren konnten, während andererseits Mikropartikel gefunden wurden, bei denen die AuNP mit einer Eindringtiefe von nur 22 nm<sup>142</sup> vorrangig im äußeren Teil des Mikropartikels abgeschieden worden sind. In Abb. 61 A und B ist dabei ein Konzentrationsgradient (abnehmende AuNP-Konzentration) mit zunehmender Penetrationstiefe zu beobachten. Dieser ist analog zu Ergebnissen von Mahadevan et al., welche die Penetration von 10 nm Eisenoxidpartikeln in mesoporöses SiO<sub>2</sub> (50 nm Poren) untersuchten [13 Mah].

<sup>139</sup> Unter der Annahme das nur das Porenvolumen der SiO<sub>2</sub>-Partikel mit AuNP beladen wurde folgt für den Volumenanteil

$$\varphi_{Vol} = \frac{\rho_{Au} \cdot \left(\frac{w_{Au}}{1 - w_{Au}}\right)}{\left(\rho_{Au} \cdot \left(\frac{w_{Au}}{1 - w_{Au}}\right) + V_{Pore}\right)}$$

<sup>140</sup> Dieser Wert bedeutet anschaulich, dass die AuNP eine 0,04%ige Monolage bilden.

<sup>141</sup> Die Fläche, welche mit AuNP bedeckt ist, wurde mittels dem Programm ImageJ zu 40312 nm<sup>2</sup> bestimmt. Als Länge des Gebietes ergaben sich 369 nm, womit die mittlere Breite  $\frac{40312 nm^2}{369 nm} \approx 109 nm$  beträgt.

<sup>142</sup> Die mittlere Breite ergibt sich zu  $\frac{6914 nm^2}{308 nm} \approx 22 nm$ .

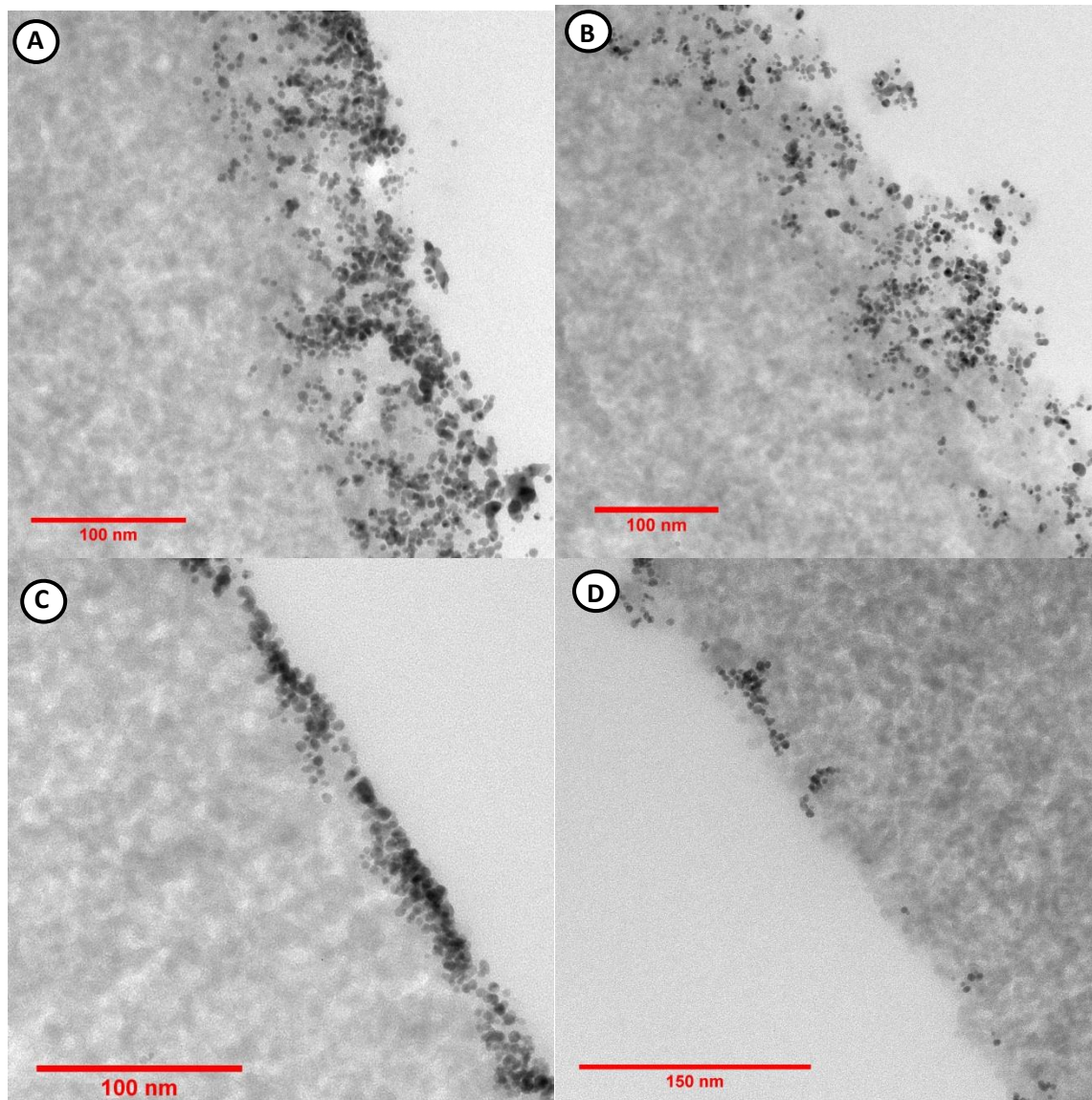


Abb. 61 TEM Bilder von Mikrotom-Schnitten von vier unterschiedlichen bei 100 bar und 60 °C mit AuNP beladener SP120-Partikeln. A: hohe Beladung und Eindringtiefe; B: geringe Beladung hohe Eindringtiefe; C: hohe Beladung geringe Eindringtiefe; D: geringe Beladung und geringe Eindringtiefe.

Vergleichbare Ergebnisse wurden ebenfalls von Lee et al. für die Diffusion von 2 nm AuNP in Kohlenstoffnanoröhrchen mit 63 nm Durchmesser beobachtet [06 Lee].

Zusätzlich zu dieser Heterogenität wurden in derselben Probe ebenfalls zusätzlich Bilder mit stark beladenen Partikeln (Abb. 61 A und C) sowie mit weniger beladenen SiO<sub>2</sub>-Partikeln (insbesondere Abb. 61 D) gefunden. Diese heterogene Beladung der SiO<sub>2</sub>-Partikel deutet dabei, wie bereits im Abschluss von Abschnitt 7.3.3 erwähnt darauf hin, dass für die Dispergierung der SiO<sub>2</sub>-Partikel mittels Magnetprüher, keine optimalen Dispergierungsbedingungen vorlagen. Obwohl im Rahmen der im Abschnitt 7.3.1 durchgeführten Vorversuche eine konstante Dispergierhöhe der SiO<sub>2</sub>-Partikel sichergestellt wurde, ist es denkbar, dass ein SiO<sub>2</sub>-Partikelkonzentrationsgradient während des Rührvorgangs vorlag. Somit wäre zu erwarten, dass die Konzentration der SiO<sub>2</sub>-Partikel aufgrund der parallel stattfindenden Sedimentation

im unteren Bereich höher ausfiel. Entsprechend werden Partikel im unteren Bereich weniger stark beladen als Partikel im oberen Bereich der Hochdruckzelle. Gemäß den Ausführungen zum Ende von Abschnitt 7.2.3 könnte dies durch Einsatz einer mittels Sonotrode gestützten Dispergierung vermieden werden. Eine Umlaufförderung mittels Zahnradpumpe wird hier nicht empfohlen, da hierbei Ablagerungen der SiO<sub>2</sub>-Mikropartikel im Kreislauf wahrscheinlich sind, womit nach jedem Experiment eine Reinigung des gesamten Kreislaufs inklusive Zahnradpumpe notwendig wäre.

Die unterschiedlichen beobachteten Eindringtiefen können mit einer unterschiedlichen Oberflächenrauigkeit der Partikel erklärt werden. Es fällt auf, dass die AuNP besonders tief ins Material diffundieren können, wenn die Oberfläche, wie in Abb. 61 A und B zu erkennen, eine besonders hohe Unregelmäßigkeit besitzt. Andererseits wird für einen definierten Randbereich wie in Abb. 61 C und D zusehen, nur eine kleinere Eindringtiefe beobachtet. Dies wird durch die in Abb. 52 gefundene Bimodalität der Porenradien untermauert, wonach der größte Anteil der Poren, Porenradien von 3,9 nm aufweist. Ein geringerer Anteil an Poren besitzen einen Radius von 5,2 nm. Die größeren Poren könnten damit insbesondere bei den in Abb. 61 A und B zusehenden Partikeln mit größerer Oberflächenrauigkeit im äußeren Partikelbereich vorliegen, während der Porenradius im Inneren dieser Partikel 3,9 nm beträgt. Die eher definiert anmutenden SiO<sub>2</sub>-Partikel in Abb. 61 C und D, würden wiederum dieser Hypothese nach über den gesamten SiO<sub>2</sub>-Partikel Porenradien mit 3,9 nm aufweisen. Entsprechend wäre die Eindringtiefe der AuNP im Falle der kleineren Poren vorzeitig behindert, insbesondere wenn im Randbereich adsorbierte AuNP den Porenzugang teilweise blockieren. Eine hohe Oberflächenrauigkeit, welche im Randbereich eine höhere Porengröße aufweist, würde damit wiederum die Wahrscheinlichkeit, dass der AuNP die Pore direkt im Einlaufbereich verschließt, vermindern. Folglich sind große Poren im Mikropartikel bzw. kleine zuträgernde Nanopartikel vorteilhaft für den Nanopartikel-Transportprozess innerhalb der Poren. Wiederum könnte die unterschiedliche Eindringtiefe der AuNP in Abb. 61 durch die heterogene Struktur der SiO<sub>2</sub>-Partikel erklärt werden.

Um diese Hypothese zu verdeutlichen wird eine kleine Beispielrechnung vorgenommen. Wie vorab bereits besprochen, ergibt sich aus Abb. 61 C, dass die Eindringtiefe der AuNP bei eher oberflächlich beladenen Partikeln 22 nm beträgt. Mit einem Porenradius von 3,9 nm (Durchmesser 7,8 nm) und der geometrischen AuNP-Durchmesser (TEM) von 2,7 nm, ergibt sich ein Verhältnis aus Porendurchmesser zu Partikeldurchmesser hier  $\frac{d_{Pore}}{d_{AuNP}} = 7,8 \text{ nm} / 2,7 \text{ nm} = 2,9$ . Andererseits findet man, für Abb. 61 A, eine mittlere Eindringtiefe von 109 nm. Unter der Annahme, dass der äußere Bereich aufgrund einer höheren Oberflächenrauigkeit, Poren mit einem Radius von 5,2 nm enthält (Durchmesser 10,4 nm), errechnet sich das Verhältnis zu  $\frac{d_{Pore}}{d_{AuNP}} = 10,4 \text{ nm} / 2,7 \text{ nm} = 3,9$ .

Mahadevan et al. führten eine Simulation zur Diffusion von Nanopartikeln im wässrigen Medium hinein in Nanoporen durch, wobei die Autoren die Oberflächenladung des porösen Materials sowie dessen Porenradien variieren. Die Autoren fanden dabei einen sigmoidalen Anstieg der Eindringtiefe mit zunehmender Porengröße. Die Lage des Wendepunktes entsprach dabei einem Verhältnis aus Porendurchmesser und Partikeldurchmesser von  $\frac{d_{Pore}}{d_{AuNP}} = 65 \text{ nm} / 20 \text{ nm} = 3,3$  [13 Mah]. Diese Relation war in den präsentierten Ergebnissen der Autoren unabhängig von der Oberflächenladung des porösen Materials [13 Mah]. Gemäß den Ergebnissen von Mahadevan et al. und den aus den TEM-Bildern in Abb. 61 gefundenen mittleren Eindringtiefen der AuNP bei gegebenem Verhältnis aus  $\frac{d_{Pore}}{d_{AuNP}}$ , konnte ein hypothetischer Verlauf der Eindringtiefe von  $\frac{d_{Pore}}{d_{AuNP}}$  konstruiert werden. Diese ist in Abb. 62 gezeigt. Diese Korrelation bzw. qualitative Übereinstimmung der Sigmoid-Funktion mit Ergebnissen aus Mahadevan et

al., untermauert die Hypothese, dass die hohe Eindringtiefe der AuNP aus Abb. 61 A und B aus einer erhöhten Porengröße an der Oberfläche der dort gezeigten SiO<sub>2</sub>-Partikel resultiert [13 Mah]. Für das in Abschnitt 7.3.1 in Abb. 50 D-F gezeigte SBA15 mit Porendurchmessern von 5,6 nm und 3,2 nm (Vergleiche Abb. 52) konnte in TEM-Untersuchungen nur eine äußerliche Abscheidung der AuNP gefunden werden (siehe Abb. 110).

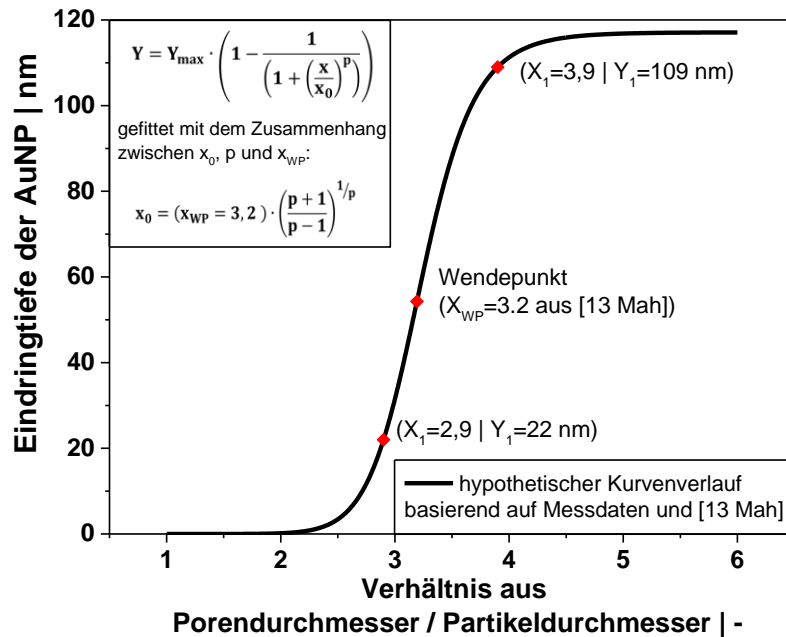


Abb. 62 Hypothetische Änderung der AuNP-Eindringtiefe (Y) in Abhängigkeit vom Verhältnis  $X = \frac{d_{pore}}{d_{AuNP}}$  basierend auf der aus TEM Bildern ermittelten Eindringtiefe sowie auf Ergebnissen von Mahadevan et al. [13 Mah].

Das SBA15 war dabei vorab in der Arbeitsgruppe um J. Strunk mit einer Monolage aus Zinkatomen in einem Grafting-Schritt funktionalisiert worden (siehe [12 Str]), da an reinem SBA15 nur eine sehr geringe AuNP-Adsorption stattfand. Die Poren des Materials waren dabei mit  $\frac{d_{pore}}{d_{AuNP}} \approx 1$  in der Größenordnung der AuNP, da an dieser Stelle unfragmentierte AuNP verwendet worden, um die Grenzen der Methodik zu überprüfen. Entsprechend sollte das Verhältnis  $\frac{d_{pore}}{d_{AuNP}} > 3$  gelten, um eine ausreichende Porengängigkeit zu gewährleisten. Bei Porendurchmessern von 3,2 nm gerät man entsprechend mit dieser Methodik aufgrund der Notwendigkeit zum Einsatz von 1 nm AuNP-Clustern an die Grenzen dieses Verfahrens. Der bisher kleinste nach der Laserfragmentierung (unter stark oxidativen Bedingungen) erreichte AuNP-Durchmesser beträgt gemäß Lau et al. ca. 2 nm [14 Lau]. Entsprechend eignet sich dieses Prinzip optimal für mesoporöse Materialien mit  $d_{pore} > 8 \text{ nm}$ .



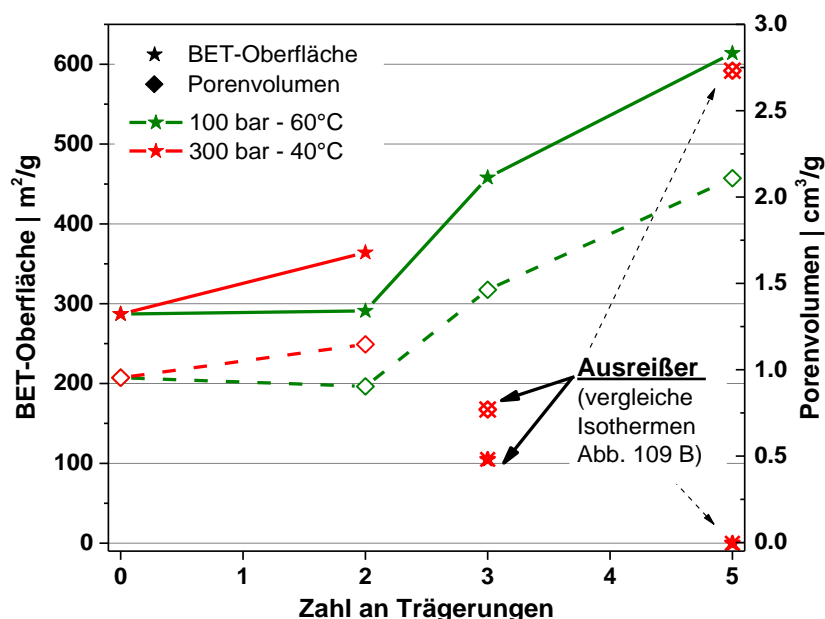


Abb. 63 BET-Oberfläche (Stern) und Porenvolumen (Raute) bei zunehmender Zahl an Trägerungen.

Zur Überprüfung, ob AuNP die Poren teilweise blockieren, wurden BET-Oberflächen der präparierten Proben sowie deren zugängliches Porenvolumen nach Mehrfachträgerung bei unterschiedlichen Trägerungsbedingungen bestimmt. Hierbei wurden analog zu Abschnitt 7.3.3 die Proben aus der Mehrfachträgerung bei 100 bar – 60 °C ( $\lambda_{CO_2} = 0,400 \text{ nm}$ ) und 300 bar – 40 °C ( $\lambda_{CO_2} = 0,155 \text{ nm}$ ) betrachtet. Die Ergebnisse sind in Abb. 63 zusammengefasst dargestellt. Darin zeigt sich, dass die BET-Oberfläche der bei 100 bar – 60 °C (hohe mittlere freie Weglänge der CO<sub>2</sub>-Moleküle) nach 2 Trägerungszyklen konstant bleibt und erst nach drei Zyklen ansteigt. Gleichzeitig ändert sich auch das Porenvolumen ab dem dritten Zyklus. Dies deutet darauf hin, dass ab dem dritten Zyklus eine Multilagenbildung der AuNP auftritt, womit neue Poren zwischen den AuNP entstehen woraus ein Anstieg des Porenvolumens und der BET-Oberfläche resultiert. Dies untermauert die Schlussfolgerung aus Abschnitt 7.3.3, dass für zwei Trägerungszyklen (0,5 wt% AuNP), die Beladung (für die AuNP) zugänglichen Oberfläche am SiO<sub>2</sub> vollständig ist (Depositionseffizienz für mehr als 2 Zyklen ist kleiner 100%). Entsprechend korreliert diese Beobachtung ebenfalls mit der Eingehens durchgeführten Abschätzung zur Oberflächenbeladung der SiO<sub>2</sub> Partikel, basierend auf einer Beladung von 0,5 wt% AuNP.

Im Falle der bei 300 bar und 40 °C (mittlere freie Weglänge minimal) geträgerten Probe, scheint bereits nach dem zweiten Zyklus eine Multilagenbildung aufzutreten, womit die BET-Oberfläche und das Porenvolumen direkt, im Vergleich zur Ausgangsprobe ansteigen. Für die bei höheren Zyklen geträgerten Proben, stand wiederum nicht ausreichend Probe zur Verfügung, weshalb die Isothermen nicht auswertbar waren (siehe Abb. 111 im Anhang auf Seite 231).

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel gezeigt, dass gemäß Abb. 63 die Trägerung von AuNP aus sc. CO<sub>2</sub> im Falle kleiner mittlerer freier Weglängen der CO<sub>2</sub>-Moleküle (300 bar und 40 °C), welche entsprechend Abschnitt 7.3.2 sehr schnell stattfindet, eher zur oberflächlichen Abscheidung der AuNP führt und eine Porengängigkeit verhindert. Andererseits können die AuNP bei 100 bar und 60 °C aufgrund der hohen mittleren freien Weglänge und der damit einhergehenden freieren Diffusion der AuNP, tiefer in die Poren eindringen, bevor es zu einer Abscheidung aufgrund der endlichen



Stoßwahrscheinlichkeit mit der Porenwandung kommt. Wie schon im Abschnitt 7.3.2 angeführt, ist die Diffusion der AuNP mit zunehmender mittlerer freien Weglänge der CO<sub>2</sub>-Moleküle zunehmend weniger durch Stöße mit den CO<sub>2</sub>-Molekülen behindert, womit sich diese zunehmend wie freie Moleküle verhalten. Es ist damit zu erwarten, dass die Diffusionskonstante der AuNP mit zunehmender mittlerer freien Weglänge der CO<sub>2</sub>-Moleküle ansteigt, womit die Diffusionsgeschwindigkeit und somit die Eindringtiefe zunimmt. Die langsamere Abscheidungsgeschwindigkeit der AuNP, welche in Abschnitt 7.3.2 gefunden wurde, wirkt sich dabei vorteilhaft auf die Eindringtiefe der AuNP aus. Entsprechend zeigt sich auch aus diesem Abschnitt, analog zu den vorherigen Schlussfolgerungen, dass ideale Trägerungsbedingungen vor allem bei einer hohen mittleren freien Weglänge der CO<sub>2</sub>-Moleküle vorherrschen. Des Weiteren wurde in diesem Abschnitt festgestellt, dass Verhältnisse von  $\frac{d_{pore}}{d_{AuNP}} > 4$  vorteilhafte Bedingungen zur Beladung mesoporöser Materialien mit Schichtdicken von >100 nm bzw. einem Durchmesser des mesoporösen Materials von mehr als 200 nm, darstellen. Sind bei diesen mesoporösen Nanomaterialien Eindringtiefen von 50 nm ausreichend, kann dieses Verhältnis auf  $\frac{d_{pore}}{d_{AuNP}} > 3$  reduziert werden. Für kleinere  $\frac{d_{pore}}{d_{AuNP}}$  ist die Diffusion der AuNP bzw. die Eindringtiefe aufgrund der zunehmenden Stoßwahrscheinlichkeit der AuNP mit der Wandung jedoch stark reduziert. Da Nanopartikeldurchmesser unterhalb von 2,5 nm, nur noch mit hohem Aufwand durch das Laserablations- und Laserfragmentierungsverfahren zugänglich sind, kann geschlussfolgert werden, dass sich das vorgestellte Verfahren insbesondere für mesoporöse Trägermaterialien mit  $d_{pore} > 8 \text{ nm}$  gut eignet.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit behandelt die Herstellung von porösen und unporösen Nanostrukturen basierend auf der lasergestützten Synthese von Nanopartikeln sowie deren Trägerung auf oxidischen Strukturen. Zu Beginn der Arbeit konnte im ersten Unterabschnitt eine Produktivitätssteigerung der Laserablation (PLAL) von ca. 20 % erreicht werden. Dies war durch die Optimierung der Verweilzeitverteilung im Durchflussskammerelement möglich, wodurch Streuungs- und Absorptionsverluste vermieden werden. Gemäß der Mie-Theorie konnte demnach berechnet werden, dass mindestens 2,7 % (pro 100 mg/L) der eingestrahlten Laserstrahlung von dem hier betrachteten Gold-Kolloid (100 mg/L) gestreut oder absorbiert wurde. Der Verlust steigt dabei proportional mit der Konzentration an. Etwa 70 % der Verluste wurden dabei durch Aggregate mit Partikelgrößen oberhalb von 100 nm hervorgerufen. Durch Anpassung der Messdaten über ein semi-empirisches Modell, welches diesen Verlustfaktor von  $2,7 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)^{-1}$  berücksichtigt (entspricht 2,7 % pro 100 mg/L), folgt, dass die effektiv wirksame Partikelkonzentration innerhalb des Ablationszentrums aufgrund von Rückvermischungseffekten ca. 35 % über der mittleren Konzentration liegen muss. Anhand des Vergleichs von Produktivität und Verweilzeitverteilung mehrerer Kammerdesigns wurde darauf aufbauend eine Auswahlregel für optimale Designs erarbeitet. Es zeigte sich demnach eine qualitative Korrelation zwischen Bodensteinzahl und Produktivität. Folglich werden mit steigender Bodensteinzahl verbesserte Produktivitäten erreicht, weshalb postuliert werden kann, dass mit Ablationskammern nach dem Vorbild eines idealen Strömungsrohrs eine Maximierung der Produktivität erreichbar sein sollte. Diese Auswahlregel kann zukünftig im Rahmen einer simulativen Optimierung (CFD-Simulation) als Kriterium eingesetzt werden. Abschließend dazu wurde anhand zweier Kammerdesigns, welche die gleiche Bodensteinzahl und Produktivität aufwiesen gezeigt, dass durch eine Verdopplung der ablatierbaren Targetfläche eine Steigerung des Ertrags von 62 % erreicht werden kann.

Im Anschluss an die Optimierung der Produktion von AuNP durch PLAL wurden im weiteren Verlauf Möglichkeiten zur Maximierung des Massendurchsatzes von AuNP bei der Laserfragmentierung (PLFL) erarbeitet. Hierzu sind sowohl experimentelle als auch auf einer Simulation basierende Untersuchungen durchgeführt worden. Die im voranstehenden Kapitel erarbeiteten Kammerdesigns sind bei der Untersuchung mit herangezogen worden. Als Prämisse der Untersuchung wurde festgelegt, dass der verwendete Nanosekunden-Laser ausschließlich bei dessen maximaler Pulsenergie (hier 25 mJ) betrieben wird. Eine Variation der Fluenz war somit ausschließlich durch Anpassung des Strahldurchmessers möglich. Diese erfolgte anhand eines Telekop-Aufbaus. Mit dem Teleskop sollte eine Fluenzänderung im Zuge der Fokussierung vermieden werden. Ein Vergleich der Fragmentierung von Goldnanopartikeln in Wasser und Aceton zeigte dabei, dass im unoptimierten Fall, in Wasser lediglich Produktivitäten von 0,1-0,15 g/h möglich waren, während diese in Aceton um den Faktor 4 höher ausfielen. Zur Optimierung der Betriebsparameter wurde eine Simulation herangezogen.

Nach Verifizierung der Simulation durch experimentelle Ergebnisse konnte für die PLFL von AuNP im wässrigen Medium eine von der Laserfluenz (Laserstrahldurchmesser) abhängige optimale AuNP-Konzentration im Bereich von  $10 - 20 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$  gefunden werden. Der anhand der Simulation berechnete maximal mögliche Massendurchsatz ergab sich unter diesen optimierten Bedingungen fluenzabhängig zu etwa  $10 \frac{\text{g}}{\text{h}}$  (bei  $91 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ ) bzw.  $0,8 \frac{\text{g}}{\text{h}}$  (bei  $1100 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ ). Sowohl die experimentellen als

auch die aus der Simulation stammenden Ergebnisse, ergaben in Anlehnung an literaturbekannte Ergebnisse übereinstimmend, dass im Falle von hohen Laserfluenz kleinere Goldnanopartikel generiert worden ( $6,5 \text{ nm}$  bei  $1100 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ ), während bei geringer Laserfluenz größere Partikel erhalten werden ( $17,5 \text{ nm}$  bei  $91 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ ). Unter Berücksichtigung der Pulsdauer innerhalb der Simulation ergab sich ebenfalls, dass eine Reduktion der Pulsdauer (von  $7 \text{ ns}$  auf  $4 \text{ ns}$ ) selbst bei direkt proportionaler Minderung der Laserfluenz (z.B. Auswahl eines alternativen Lasers mit halber Pulsdauer aber auch nur halber Laserfluenz) zu bevorzugen ist. Unter der Annahme, dass diese Korrelation auch für Pikosekunden-Laserpulse gilt, wäre damit eine Fragmentierung unter Verwendung von Pikosekunden-Lasern zu empfehlen. Bezüglich der Strömungsbedingungen innerhalb der Fragmentierungskammer, zeigte sich anhand der Simulation, dass eine signifikant gesteigerte Fragmentierungseffizienz bei hoher radialer Rückvermischung entlang des Fluenzgradienten auftritt. Die radiale Rückvermischung (entlang der Propagierungsrichtung des Laserstrahls) der AuNP zwischen zwei Laserpulsen minimiert gemäß der Simulation den Einflusses des auftretenden Fluenzgradienten. Entsprechend wurde ausblickend ein mit einem Diffusor ausgestattetes Kammerdesign vorgeschlagen, um diese Strömungsbedingungen realisieren zu können.

Um zum Abschluss des ersten Arbeitsabschnitts eine katalytische Testreaktion mit den bei optimierten Bedingungen hergestellten AuNP durchführen zu können, wurden die AuNP auf zwei verschiedenen  $\text{TiO}_2$ -Trägern abgeschieden. Ziel war es dabei verstärkt Einblicke in die Nanopartikelträgerung unter elektrostatisch repulsiven Bedingungen zu gewinnen. Die Trägerungsbedingungen sind dementsprechend nicht im literaturbekannten dielektrophoretischen pH-Regime, sondern zur Erschließung neuer in der Literatur noch kaum beschriebener Trägerungsprozesse, im elektrostatisch repulsiven (und damit diffusionskontrollierten) Trägerungsbereich durchgeführt worden. Dieser war bei pH-Werten oberhalb des isoelektrischen Punktes (IEP) von  $\text{TiO}_2$  (pH 6,5) gegeben. Die Experimente zur Trägerung wurden vergleichend für einen, zu 100 % aus Anatas (Hombikat II) bestehenden bzw. einen zu 75 % aus Anatas und 25 % aus Rutil (P25) zusammengesetzten,  $\text{TiO}_2$ -Träger durchgeführt. Die Trägerung erfolgte mit fragmentierten  $7 \text{ nm}$  großen, monomodalen AuNP bei verschiedenen pH-Werten oberhalb des IEP der  $\text{TiO}_2$ -Träger. Hierbei zeigte sich, dass im Falle des P25, selbst bei pH-Werten von pH 8,5 und Goldnanopartikelbeladungen von 20 wt% noch eine quantitative Trägerung stattfand. Beim Hombikat II war bereits bei 7 wt% und pH 6,5 keine quantitative Trägerung mehr möglich. Diese Beobachtungen konnten dabei nicht durch Rechnungen gemäß der DLVO-Theorie, unter bloßer Berücksichtigung der kinetischen Nanopartikelenergie (Boltzmannverteilung), reproduziert oder erklärt werden. Entsprechend wurde eine Wirkhypothese erarbeitet, nach welcher eine bevorzugte Adsorption der AuNP an Defekten des Trägers auftritt. Derartige präferenzielle Wechselwirkungen zwischen Sauerstofffehlstellen auf der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche und AuNP sind hierbei bereits literaturbekannt, jedoch noch nicht vollständig verstanden. Basierend auf pH-Titrationen zur Bestimmung des isoelektrischen Punktes, konnte anhand der voranstehenden Wirkhypothese (präferenzielle Adsorption) sowie Annahmen, welche auf Erkenntnissen der Literatur basieren, eine Materialdefektdichte von  $15,8 \pm 2,8 \cdot \frac{\text{Defekte}}{\text{P25 Partikel}}$  abgeschätzt werden. Mit der Hypothese, dass jeder Defekt mit nur genau einem AuNP besetzt wurde, ergab sich damit eine maximale Beladung von  $19,2 \pm 2,9 \cdot \text{wt\%}$ , welche sehr gut mit der experimentell gefundenen maximalen Beladung der P25-Partikel von 20 wt% korrelierte. Die Validität der Wirkhypothese sollte durch zukünftige Arbeiten unter Messung der gesamten oberflächlichen Defektdichte bestätigt werden.

Basierend auf den Au/ $\text{TiO}_2$ -Strukturen ist abschließend zu diesem Versuchsteil die katalytische Aktivität bei unterschiedlicher Massenbeladung mit Goldnanopartikeln ermittelt worden. Dabei wird die selektive Oxidation von Ethanol hin zu Essigsäure als Testreaktion herangezogen. Die Ergebnisse wiesen für eine

Beladung von 4 wt% eine maximale Ausbeute an Essigsäure auf. Durch Kombination der zur Trägerung erarbeiteten Wirkhypothese sowie Messungen zur Photolumineszenz des TiO<sub>2</sub>-Trägers, konnte das Optimum mit einer selektiven Besetzung von Materialdefekten korreliert werden. Die genaue Natur der Sauerstoffdefekte war jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht näher spezifizierbar. Der Anteil dieses Defekttyps an der Gesamtdefektdichte beträgt entsprechend den Ergebnissen der Photolumineszenzmessung 20 % und ist auf einen Strukturtyp bezogen, welcher die Entstehung von „Self Trapped Excitones“ zulässt. Die detaillierte Defektart muss zum Beweis der Hypothese jedoch in Zukunft noch durch chemisorptive Referenzexperimente identifiziert werden. Eine Berechnung basierend auf dem voranstehenden Mechanismus und Materialkenngrößen (wie der Partikelgröße, spezifischen Oberfläche, Oberflächenladungsdichte usw.) ergab rechnerisch eine optimale Massenbeladung an AuNP von  $4,63 \pm 0,86$  wt%, welche sehr gut mit dem gefundenen Ausbeutemaximum bei 4 wt% korreliert. Zusätzlich zu diesen Ergebnissen wurde im Vergleich zu einem Referenzkatalysator eine signifikant gesteigerte „Turn Over Frequency“ der lasergenerierten Au/TiO<sub>2</sub>-Partikel sowie eine verbesserte Katalysatorstabilität bei erhöhten Reaktionstemperaturen beobachtet. Dabei wird vermutet, dass die Trägerungsbedingungen und die Ligandenfreiheit der AuNP einen wesentlichen Beitrag zur verbesserten Aktivität leisteten, wohingegen die erhöhte, hier vorliegende AuNP Größe (7,8 nm im Vergleich zur 3 nm Referenz), eine bessere Stabilität der Katalysatoren bedingt. Inwiefern die Stabilität zusätzlich durch eine mögliche AuNP-Defekt-Wechselwirkung gesteigert werden konnte, muss ausblickend durch Folgeuntersuchungen zur bereits angedeuteten Struktur-Aktivitäts-Korrelation geklärt werden. Dennoch zeigen diese Ergebnisse bereits das Potential von lasergenerierten Nanopartikeln zur grundlegenden Aufklärung von katalytischen Vorgängen bzw. bei der Erarbeitung von Struktur-Aktivitäts-Korrelationen.

Nachdem in diesem Versuchsteil die gesamte Prozesskette zur Herstellung von unporösen Katalysatorstrukturen behandelt wurde, ist im zweiten Abschnitt der Arbeit eine Studie zur Herstellung poröser, durch lasergenerierte Nanopartikel funktionalisierter SiO<sub>2</sub>-Partikel, unter Einsatz von überkritischem CO<sub>2</sub> durchgeführt worden. Während des Versuchs zum Phasentransfer von wässrigen AuNP in die überkritische CO<sub>2</sub>-Phase (sc. CO<sub>2</sub>) wurde hierbei mittels *in situ* UV-VIS-Spektroskopie eine Agglomeration des AuNP Kolloides beobachtet. Der Agglomerationsprozess konnte experimentell auf freigesetzte höherwertige Ionen (wie Fe<sup>3+</sup> oder Ni<sup>2+</sup>) aus der Edelstahlwandung der Druckzelle sowie dem Abfall des pH-Wertes durch sich im Wasser lösendes CO<sub>2</sub> zurückgeführt werden. Durch die Verwendung eines Glaseinsatzes in der Zelle sind die Ionenfreisetzung und der Agglomerationsprozess weitestgehend unterdrückt worden, wobei jedoch kein Phasentransfer der AuNP aus der Wasserphase heraus beobachtet werden konnte. Hierbei ist anzunehmen, dass der Phasenübergang aufgrund der partiellen Oxidation der AuNP und der somit ebenfalls vorliegenden elektrostatischen Doppelschicht inhibiert wird, da eine Abscherung der Doppelschicht einen energetischen Aufwand bedeutet.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen ist die Agglomeration der AuNP im sc. CO<sub>2</sub> bei gezielter Zugabe einer definierten Molmenge verschiedener Kationen unter kinetischen und Agglomerat-strukturellen Aspekten untersucht worden. Hierbei konnte unter Zuhilfenahme einer etablierten Reifungskinetik aus der Literatur ein Zusammenhang zwischen der Agglomerationsgeschwindigkeit sowie der Ladungsdichte und Konzentration der verschiedenen zugegebenen Kationen hergestellt werden. Unter Ausnutzung dieser Korrelationen wurden anschließend kontrolliert kolloidal stabile Agglomerate bei verschiedenen Agglomeratgrößen (von 12 nm – 33 nm) bzw. Aspektverhältnissen (von 1 – 1,6) erhalten. Die kolloidale Stabilität wurde experimentell durch einen an die Agglomeration anschließenden Entgasungsschritt sichergestellt, wobei die Agglomerate für mindestens 8 Tage keine Konzentrationsänderung sowie ein Zetapotential vergleichbar dem der ausgehenden Primärpartikel aufwiesen. Der eigentlich stattfindende Agglomerationsvorgang wurde auf einen kombinierten pH- und Ioneneffekt zurückgeführt, wobei der

durch die Druckaufgabe mit  $\text{CO}_2$  reduzierte pH-Wert anschaulich als „Ein-Schalter“ der Agglomeration fungiert. Andererseits wird durch Entgasen von  $\text{CO}_2$  der ursprüngliche pH-Wert regeneriert und somit die kolloidale Stabilität wiederhergestellt („Aus-Schalter“). Bei der Agglomeration selbst konnte gezeigt werden, dass die Geschwindigkeit und das Ausmaß der auftretenden Agglomeration durch die Art und Menge an zugegebenen Ionen variiert werden kann. Unter Verwendung von  $\text{FeCl}_3$  oder alternativ  $\text{CaCl}_2$  (im Vergleich zu  $\text{NaCl}$  und  $\text{AlCl}_3$ ), wurde dabei eine optimale Ausbeute und Stabilität der Agglomerate erreicht. Ausblickend könnten derartige, gezielt auf eine Partikelgröße eingestellte, kolloidal stabile Agglomerate, in zukünftigen Laserschmelzexperimenten in sphärische Partikel umgeformt werden, um deren Anwendbarkeit z. B. im Rahmen von SERS-Experimenten zu verifizieren. Durch die Erzeugung von ligandenfreien 40-60 nm Sphären könnte hierdurch, nach deren Funktionalisierung z. B. mit Farbstoffen, die Feldüberhöhung im Rahmen des SERS-Prozess noch effektiver ohne störende Restliganden aus dem Herstellungsprozess ausgenutzt werden.

Da ein Phasentransfer der AuNP aus Wasser in die sc.  $\text{CO}_2$ -Phase nicht erfolgreich war, wurde im weiteren Verlauf der Arbeit die Überführung der AuNP mittels Phasenhomogenisierung näher untersucht. Hierzu sind die AuNP in verschiedenen primären Alkoholen (Methanol, Ethanol, Isopropanol) sowie Aceton mittels Laserablation hergestellt und in der Hochdruckzelle mit sc.  $\text{CO}_2$  versetzt worden. Es zeigte sich für alle betrachteten Lösungsmittelsysteme, dass eine Überführung der AuNP in die sc.  $\text{CO}_2$ -Phase erfolgreich durchführbar ist. Eine dabei mittels UV-VIS-Analytik beobachtete geringfügige Agglomerationstendenz konnte diesbezüglich auf instationäre Bedingungen während der eigentlichen Phasenhomogenisierung zurückgeführt werden. Des Weiteren wurde für die betrachteten Lösungsmittelsysteme nach der Überführung eine gute kolloidale Stabilität beobachtet, welche jedoch nach Einschalten eines Magnetrührers, rührtechnisch bedingt, zu einer exponentiellen Reduktion der detektierbaren AuNP-Konzentration führte. Hierbei sind nach einer Rührzeit von ca. 10 Minuten keine AuNP mehr im UV-VIS-Spektrum detektiert worden. Überraschenderweise konnten nach dem Entspannen der Hochdruckzelle erneut stabile AuNP-Kolloide zurückgewonnen werden, wobei jedoch ein von den Rührparametern (Reynoldszahl des Rührers  $Re_R$ ) abhängiger Partikelverlust von 10% ( $Re_R < 4000$ ) bis zu 70 % ( $Re_R > 4000$ ) auftrat. Zur Vermeidung des Effektes wird bei zukünftigen Experimenten empfohlen, auch mit Blick auf eine anschließende homogene Dispergierung des porösen Trägers, die Dispergierung durch eine an der Hochdruckzelle montierte Sonotrode zu realisieren.

Die anschließenden Trägerungsexperimente wurden mit in Aceton dispergierten AuNP als Referenzsystem durchgeführt, da die Partikel eine sehr gute Stabilität aufwiesen. Im Rahmen dieser Analysen wurden unterschiedliche (1) Temperatur- und (2) Druckbedingungen sowie (3) Massenverhältnisse aus zugegebenen AuNP und  $\text{SiO}_2$ -Mikropartikeln bzw. (4) Volumenverhältnisse an Aceton/ $\text{CO}_2$ , unter vergleichbaren rührtechnischen Dispergierbedingungen (Newton-Zahl) untersucht. Im großen Ganzen wurde bei diesen verschiedenen Bedingungen im Wesentlichen die mittlere freie Weglänge der  $\text{CO}_2$ -Moleküle variiert. Sowohl für die Kinetik der Trägerung als auch die Adsorptionsisothermen konnte dabei eine Korrelation dieser mit der mittleren freien Weglänge der  $\text{CO}_2$ -Moleküle gefunden werden. Es zeigte sich, dass die Nanopartikelträgerung umso schneller bzw. unspezifischer (geringere Depositionseffizienzen) stattfand, je kleiner die vorliegende mittlere freie Weglänge der  $\text{CO}_2$ -Moleküle ausfiel. Die mittlere freie Weglänge des  $\text{CO}_2$  ist hierbei abhängig vom gewählten Druck, der Temperatur sowie dem Verhältnis aus Aceton und  $\text{CO}_2$ . Die Messdaten tendierten bei sinkender mittlerer freien Weglänge (MFWL) der  $\text{CO}_2$ -Moleküle sowohl für die Geschwindigkeitskonstante als auch der Trägerungseffizienz gegen Null sobald eine MFWL von 0,14 – 0,16 nm erreicht werden würde. Dort fände folglich die Konzentrationsabnahme instantan (Geschwindigkeitskonstante=0) jedoch vollkommen unselektiv statt (Trägerungseffizienz geht gegen Null / Partikel überall in der Zelle

abgeschieden). Die Größenordnung der MFWL entspräche an diesem Punkt dem Stoßradius eines CO<sub>2</sub>-Moleküls (0,16 nm). Bei Steigerung der MFWL findet hingegen eine Steigerung der Trägerungseffizienz und eine Verlangsamung der Abscheidungskinetik statt. Gemäß der Literatur findet damit bei steigender MFWL, in Bezug auf die vorherrschende Knudsen-Zahl (trägerungsrelevant), ein Übergang vom Kontinuumsbereich (kleine MFWL / Knudsen-Zahl) hin zum Bereich der freien Moleküldiffusion (hohe MFWL / Knudsen-Zahl) statt. Entsprechend wird mit steigender MFWL (hin zum freien Molekülbereich) die AuNP-Diffusion weniger durch Stöße mit CO<sub>2</sub>-Molekülen behindert, weshalb die AuNP sich zunehmend wie freie Moleküle mit erhöhter mittlerer Weglänge verhalten und dementsprechend aufgrund der geringeren Stoßrate mit der Porenwandung tiefer in das Material vordringen können. Ergebnisse zur Eindringtiefe der AuNP zeigen hierbei, dass die AuNP im Falle einer hohen mittleren freien Weglänge bis zu 109 nm tief in die Porenstruktur des mesoporösen SiO<sub>2</sub> vordringen konnten. Hierbei zeigte sich jedoch eine Verteilung der Eindringtiefe und der Dichte an abgeschiedenen AuNP beim Vergleich verschiedener Mikropartikel einer Probe. Insbesondere in Bezug auf die Eindringtiefe sind entweder Eindringtiefen von 109 nm oder 22 nm gefunden worden. Durch einen Vergleich zu literaturbekannten Vorgängen bei der Porendiffusion in wässrigem Medium (im Falle von 60-90 nm Poren) konnte diese Beobachtung auf die bimodale Porenstruktur (Porendurchmessern von 7,8 nm und 11,6 nm) zurückgeführt werden. Gemäß der Literatur werden große Eindringtiefen von mehr als 100 nm erst für ein Verhältnis aus Porendurchmesser und AuNP Durchmesser ( $\frac{d_{pore}}{d_{AuNP}}$ ) oberhalb von 3 bis 4 erreicht. Da für dieselbe Probe sowohl hohe als auch geringe Eindringtiefen sowie eine bimodale Porenradienverteilung beobachtet wurden, liegt die Vermutung nahe, dass es sich also nicht um SiO<sub>2</sub>-Mikropartikel handelte, die beide Porengrößen gleichzeitig aufwiesen sondern um eine Mischung aus Partikeln mit größeren oder kleineren Poren. Bei der hier vorliegenden Goldnanopartikelgröße von 2,7 nm, war das zuvor genannte Kriterium nur bei den 10,4 nm großen Poren ausreichend gut erfüllt um eine Eindringtiefe von 100 nm zuzulassen.

Die Trägerung unter Anwendung von sc. Medien wäre demnach sowohl durch die mittlere freie Weglänge der CO<sub>2</sub>-Moleküle und der darauf basierenden Knudsen-Zahl als auch geometrischen Kennzahlen wie dem Verhältnis  $\frac{d_{pore}}{d_{AuNP}}$  beeinflusst. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Knudsen-Zahl wiederum von der AuNP-Größe abhängig ist. Im Falle des geschickten Einsatzes von AuNP mit unterschiedlichem Durchmesser sowie porösen SiO<sub>2</sub>-Partikeln mit verschiedenen monomodalen Porengrößen, sollte in Zukunft die Wechselwirkung zwischen Trägerungseffizienz, Eindringtiefe, mittlerer freier Weglänge (Knudsen Zahl) sowie dem Verhältnis  $\frac{d_{pore}}{d_{AuNP}}$  noch detaillierter erarbeitet werden.

Besonders interessant ist hierbei, das Trägerungsregime, für ein konstantes Verhältnis  $\frac{d_{pore}}{d_{AuNP}}$  und gleicher MFWL der CO<sub>2</sub>-Moleküle durch die Verwendung noch kleinerer AuNP, hin zum freien Molekülregime zu verschieben. Hierdurch sollte sich die Depositionseffizienz und die Eindringtiefe weiter steigern lassen. Zusätzlich sollten die ermittelten optimalen Depositionsparameter (hohe mittlere freie Weglänge), anhand von höheren Verhältnissen  $\frac{d_{pore}}{d_{AuNP}} > 3$  überprüft und weiter spezifiziert werden. In diesem Zusammenhang wird zusätzlich die Verwendung der bereits erwähnten Hochdruckzelle mit integrierter Sonotrode zur homogenen Dispergierung der AuNP ohne überlagerten rührtechnischen Partikelverlust sowie eine Kombination zwischen Laserablation und Hochdruckexperimenten empfohlen. Zusammenfassend konnte in dieser Arbeit der „*proof of concept*“ der überkritischen Trägerung lasergenerierter ligandenfreier Nanopartikel erbracht sowie die wesentlichen Einflussparameter identifiziert werden.

---

## 9. Literaturverzeichnis

- [17 Kal] M. R. Kalus, N. Bärsch, R. Streubel, E. Gökce, S. Barcikowski, B. Gökce, *How persistent microbubbles shield nanoparticle productivity in laser synthesis of colloids quantification of their volume, dwell dynamics, and gas composition*, Physical Chemistry Chemical Physics (2017) in press
- [17 Koh] S. Kohsakowski, A. Santagata, M. Dell’Aglio, A. de Giacomo, S. Barcikowski, P. Wagener, B. Gökce, *High productive and continuous nanoparticle fabrication by laser ablation of a wire-target in a liquid jet*, Applied Surface Science 403 (2017) 487–499
- [17 Mar-I] G. Marzun, H. Bönnemann, C. Lehmann, B. Spliethoff, C. Weidenthaler, S. Barcikowski, *Role of dissolved and molecular oxygen on Cu and PtCu alloy particle structure during laser ablation synthesis in liquids*, Chemical Physics and Physical Chemistry (2017) in press
- [17 Mar-II] G. Marzun, A. Levis, V. Mackert, T. Kallio, S. Barcikowski, P. Wagener, *Laser synthesis, structure and chemical properties of colloidal nickel-molybdenum nanoparticles for the substitution of noble metals in heterogeneous catalysis*, Journal of Colloid and Interface Science 489 (2017) 57–67
- [17 Zha-I] D. Zhang, B. Gökce, S. Barcikowski, *Laser Synthesis and Processing of Colloids: Fundamentals and Applications*, Chemical Reviews (2017) in press
- [17 Zha-II] D. Zhang, B. Gökce, *Perspective of laser-prototyping nanoparticle-polymer composites*, Applied Surface Science 392 (2017) 991 - 1003
- [16 Ama] J. Lam, J. Lombard, C. Dujardin, G. Ledoux, S. Merabia, D. Amans, *Dynamical study of bubble expansion following laser ablation in liquids*, Applied Physics Letters 108 (2016) 074104
- [16 Ame] V. Amendola, S. Scaramuzza, F. Carraro, E. Cattaruzza, *Formation of alloy nanoparticles by laser ablation of Au/Fe multilayer films in liquid environment*, Journal of Colloid and Interface Science (2016) in press
- [16 HLS] S. Barcikowski V. Amendola, G. Marzun C. Rehbock S. Reichenberger, D. Zhang and B. Gökce, *Handbook of Laser Synthesis of Colloids*, (2016) DOI 10.17185/dupublico/41087
- [16 Jen] S. Jendrzey, B. Gökce, V. Amendola, S. Barcikowski, *Barrierless growth of precursor-free, ultrafast laser-fragmented noble metal nanoparticles by colloidal atom clusters – A kinetic in situ study*, Journal of Colloid and Interface Science 463 (2016) 299–307

- 
- [16 Koh] S. Kohsakowski, B. Gökce, R. Tanabe, P. Wagener, A. Plech, Y. Itoc, S. Barcikowski, *Target geometry and rigidity determines laser-induced cavitation bubble transport and nanoparticle productivity – a high-speed videography study*, Physical Chemistry Chemical Physics 18 **(2016)** 16585-16593
- [16 Ma] J. Zhang, M. Chaker, D. Ma, *Pulsed Laser Ablation based Synthesis of Colloidal Metal Nanoparticles for Catalytic Applications*, Journal of Colloid and Interface Science 489 **(2016)** 138–149
- [16 Mar-I] M. Fischer, J. Hormes, G. Marzun, P. Wagener, U. Hagemann, S. Barcikowski, *In situ investigations of laser-generated ligand-free platinum nanoparticles by x-ray absorption spectroscopy: How does the immediate environment influence the particle surface?*, Langmuir 32 **(2016)** 8793-8802
- [16 Mar-II] G. Marzun, A. Levish, V. Mackert, T. Kallio, S. Barcikowski, P. Wagener, *Laser synthesis, structure and chemical properties of colloidal nickel-molybdenum nanoparticles for the substitution of noble metals in heterogeneous catalysis*, Journal of Colloid and Interface Science **(2016)** in press
- [16 Men] R. Torres-Mendieta, D. Ventura-Espinosa, S. Sabater, J. Lancis, G. Mínguez-Vega, J. A. Mata, *In situ decoration of graphene sheets with gold nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquids*, Scientific Reports 6 **(2016)** 30478
- [16 Mog] R. N. Moghaddam, M. Jamiolahmady, *Slip flow in porous media*, Fuel 173 **(2016)** 298-310
- [16 NIST] *NIST Standard Reference Database Number 69*, **(2016)**  
<http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [16 Nol] M. Nolan, N.A. Deskins, K.C. Schwartzenberg, K. A. Gray, *Local Interfacial Structure Influences Charge Localization in Titania, Composites: Beyond the Band Alignment Paradigm*, The Journal of Physical Chemistry C 120 **(2016)** 1808–1815
- [16 Rei] S. Reich, P. Schönfeld, P. Wagener, A. Letzel, S. Ibrahimkuty, B. Gökce, S. Barcikowski, A. Menzel, T. dos Santos Rolo, A. Plech, *Pulsed laser ablation in liquids: Impact of the bubble dynamics on particle formation*, Journal of Colloid Interface Science 489 **(2017)** 106-113
- [16 Sha] A.A. Serkov, P.G. Kuzmin, G.A. Shafeev, *Laser-induced agglomeration of gold and silver nanoparticles dispersed in liquid*, Chemical Physics Letters 647 **(2016)** 68–72
- [16 Sim] T. Simao, D. M. Chevrier, J. Jakobi, A. Korinek, G. Goupil, M. Lau, S. Garbarino, P. Zhang, S. Barcikowski, M. A. Fortin, D. Guay, *Gold-Manganese Oxide Core-Shell Nanoparticles Produced by Pulsed Laser Ablation in Water*, The Journal of Physical Chemistry C 120 **(2016)** 22635–22645



- 
- [16 Sri] A. Jain, V. Ong, S. Jayaraman, R. Balasubramanian, M.P. Srinivasan, *Supercritical fluid immobilization of horseradish peroxidase on high surface area mesoporous activated carbon*, Journal of Supercritical Fluids 107 **(2016)** 513–518
- [16 Str-I] R. Streubel, S. Barcikowski, B. Gökce, *Continuous multigram nanoparticle synthesis by high-power, high-repetition-rate ultrafast laser ablation in liquids*, Optics Letters 41, 7 **(2016)** 1486–1489
- [16 Str-II] R. Streubel, G. Bendt, B. Gökce, *Pilot-scale synthesis of metal nanoparticles by high-speed pulsed laser ablation in liquids*, Nanotechnology 27 **(2016)** 205602
- [16 Wag] P. Wagener, J. Jakobi, C. Rehbock, V. S. K. Chakravadhanula, C. Thede, U. Wiedwald, M. Bartsch, L. Kienle, S. Barcikowski, *Solvent-surface interactions control the phase structure in laser generated iron-gold core-shell nanoparticles*, Scientific Reports 6 **(2016)** 23352
- [15 Baf] K. Metwally, S. Mensah, G. Baffou, *Fluence Threshold for Photothermal Bubble Generation Using Plasmonic Nanoparticles*, The Journal of Physical Chemistry C 119 **(2015)** 28586–28596
- [15 Bal] S. Gu, J. Kaiser, G. Marzun, A. Ott, Y. Lu, M. Ballauff, A. Zacccone, S. Barcikowski, P. Wagener, *Ligand-free Gold Nanoparticles as a Reference Material for Kinetic Modelling of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol*, Catalysis Letters 145 **(2015)** 1105–1112
- [15 Bar] S. Barcikowski, T. Baranowski, Y. Durmus, U. Wiedwald, B. Gökce, *Solid solution magnetic FeNi nanostrand–polymer composites by connecting-coarsening assembly*, Journal of Materials Chemical C 3 **(2015)** 10699–10704
- [15 Ben] S. Benkoula, O. Sublemontier, M. Patanen, C. Nicolas, F. Sirotti, A. Naitabdi, F. Gaie-Levrel, E. Antonsson, D. Aureau, F. X. Ouf, S. I Wada, A. Etcheberry, K. Ueda, C. Miron, *Water adsorption on TiO<sub>2</sub> surfaces probed by soft X-ray spectroscopies: bulk materials vs. isolated nanoparticles*, Scientific Reports 5 **(2015)** 15088
- [15 Can] J. Morere, M. J. Torralvo, C. Pando, J. A. R. Renuncio, A. Cabanas, *Supercritical fluid deposition of Ru nanoparticles onto SiO<sub>2</sub> SBA-15 as a sustainable method to prepare selective hydrogenation catalysts*, Royal Society of Chemistry Advances 5 **(2015)** 38880–38891
- [15 Don] W. Dong, S. Reichenberger, S. Chu, P. Weide, H. Ruland, S. Barcikowski, P. Wagener, M. Muhler, *The effect of the Au loading on the liquid-phase aerobic oxidation of ethanol over Au/TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by pulsed laser ablation*, Journal of Catalysis 330 **(2015)** 497–506
- [15 Erk] S. E. Bozbag, C. Erkey, *Supercritical deposition: Current status and perspectives for the preparation of supported metal nanostructures*, Journal of Supercritical Fluids 96 **(2015)** 298–312

- 
- [15 Gök] B. Gökce, D. D. van't Zand, A. Menéndez-Manjón, S. Barcikowski, *Ripening kinetics of laser-generated plasmonic nanoparticles indifferent solvents*, Chemical Physics Letters 626 (2015) 96–101
- [15 Guo] H. Li, Y. Guo, J. Robertson, *Calculation of TiO<sub>2</sub> Surface and Subsurface Oxygen Vacancy by the Screened Exchange Functional*, The Journal of Physical Chemistry C 119 (2015) 18160–18166
- [15 Hen] Z. Duan, G. Henkelman, *CO Oxidation at the Au/TiO<sub>2</sub> Boundary: The Role of the Au/Ti5c Site*, Journal of American Chemical Society Catalysis 5 (2015) 1589–1595
- [15 Ibr] S. Ibrahimkutty, P. Wagener, T. dos Santos Rolo, D. Karpov, A. Menzel, T. Baumbach, S. Barcikowski, A. Plech, *A hierarchical view on material formation during pulsed-laser synthesis of nanoparticles in liquid*, Scientific Reports 5 (2015) 16313
- [15 Iti] L. Delfour, T. E. Itina, *Mechanisms of Ultrashort Laser-Induced Fragmentation of Metal Nanoparticles in Liquids: Numerical Insights*, Journal of Physical Chemistry C 119 (2015) 13893–13900
- [15 Kim] D. Yoon, J. Hwang, W. Chang, J Kim, *One-pot route to synthesize SnO<sub>2</sub>-Reduced graphene oxide composites and their enhanced electrochemical performance as anodes in lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources 293 (2015) 1024–1031
- [15 Lau] M. Lau, S. Barcikowski, *Quantification of mass-specific laser energy input converted intoparticle properties during picosecond pulsed laser fragmentation of zinc oxide and boron carbide in liquids*, Applied Surface Science 348 (2015) 22–29
- [15 Mar] G. Marzun, J. Nakamura, X. Zhang, S. Barcikowski, P. Wagener, *Size control and supporting of palladium nanoparticles made by laserablation in saline solution as a facile route to heterogeneous catalysts*, Applied Surface Science 348 (2015) 75–84
- [15 Mic] B. Michen, C. Geers, D. Vanhecke, C. Endes, B. Rothen-Rutishauser, S. Balog, A. Petri-Fink, *Avoiding drying-artifacts in transmission electron microscopy: Characterizing the size and colloidal state of nanoparticles*, Scientific reports 5, 9793
- [15 Ocw] K. Kubiak, Z. Adamczyk, M. Ocwieja, *Kinetics of Silver Nanoparticle Deposition at PAH Monolayers: Reference QCM Results*, Langmuir 31 (2015) 2988–2996
- [15 Sak] A. Matsumoto, A. Tamura, T. Honda, T. Hirota, K. Kobayashi, S. Katakura, N. Nishi, K. Amano, K. Fukami, T. Sakka, *Transfer of the Species Dissolved in a Liquid into Laser Ablation Plasma: An Approach Using Emission Spectroscopy*, The Journal of Physical Chemistry C 119 (2015) 26506–26511

- 
- [15 Sch] Y. Guo, D. Gu, Z. Jin, P.-P. Du, R. Si, J. Tao, W-Q Xu, Y.-Y. Huang, S. Senanayake, Q.-S. Song, C.-J. Jia, F. Schüth, *Uniform 2 nm gold nanoparticles supported on iron oxides as active catalysts for CO oxidation reaction: structure–activity relationship*, *Nanoscale* 7 **(2015)** 4920–4928
- [15 Tam] A. Tamura, A. Matsumoto, K. Fukami, N. Nishi, T. Sakka, *Simultaneous observation of nascent plasma and bubble induced by laser ablation in water with various pulse durations*, *Journal of Applied Physics* 117 **(2015)** 173304
- [15 Tan] R. Tanabe, T. T.P. Nguyen, T. Sugiura, Y. Ito, *Bubble dynamics in metal nanoparticle formation by laser ablation in liquid studied through high-speed laser stroboscopic videography*, *Applied Surface Science* 351 **(2015)** 327–331
- [15 Tom] J. Tomko, J. J. Naddeo, R. Jimenez, Y. Tan, M. Steiner, J. M. Fitz-Gerald, D. M. Bubba, S. M. O'Malley, *Size and polydispersity trends found in gold nanoparticles synthesized by laser ablation in liquids*, *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 **(2015)** 16327–16333
- [15 Wen] Y. Mi, Y. Weng, *Band Alignment and Controllable Electron Migration between Rutile and Anatase TiO<sub>2</sub>*, *Scientific Reports* 5 **(2015)** 11482
- [15 Wij] L. A. Wijenayaka, M. R. Ivanov, C. M. Cheatum, A. J. Haes, *Improved Parametrization for Extended Derjaguin, Landau, Verwey, and Overbeek Predictions of Functionalized Gold Nanosphere Stability*, *The Journal of Physical Chemistry C* 119 **(2015)** 10064–10075
- [14 Mer] V. Merk, C. Rehbock, F. Becker, U. Hagemann, H. Nienhaus, S. Barcikowski, *In Situ Non-DLVO Stabilization of Surfactant-Free, Plasmonic Gold Nanoparticles: Effect of Hofmeister's Anions*, *Langmuir* 30 **(2014)** 4213–4222
- [14 Cam] M. F. Camellone, D. Marx, *Nature and Role of Activated Molecular Oxygen Species at the Gold/Titania Interface in the Selective Oxidation of Alcohols*, *The Journal of Physical Chemistry C* 118 **(2014)** 20989–21000
- [14 Gam] L. Gamrad, C. Rehbock, J. Krawinkel, B. Tumursukh, A. Heisterkamp, S. Barcikowski, *Charge Balancing of Model Gold-Nanoparticle-Peptide Conjugates Controlled by the Peptide's Net Charge and the Ligand to Nanoparticle Ratio*, *Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014) 10302–10313
- [14 Giv] R. Givhchi, Z. Tan, *An Overview of Airborne Nanoparticle Filtration and Thermal Rebound Theory*, *Aerosol and Air Quality Research* 14 **(2014)** 45–63
- [14 Gor] M. Gordel, J. Olesiak-Banska, K. Matczyszyn, C. Nogues, M. Buckle, M. Samoca, *Post-synthesis reshaping of gold nanorods using a femtosecond laser*, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 **(2014)** 71–78

- 
- [14 Has-I] M. Strasser, K. Setoura, U. Langbein, S. Hashimoto, *Computational Modeling of Pulsed Laser-Induced Heating and Evaporation of Gold Nanoparticles*, The Journal of Physical Chemistry C 118 (2014) 25748–25755
- [14 Has-II] T. Katayama, K. Setoura, D. Werner, H. Miyasaka, S. Hashimoto; *Picosecond-to-Nanosecond Dynamics of Plasmonic Nanobubbles from Pump–Probe Spectral Measurements of Aqueous Colloidal Gold Nanoparticles*, Langmuir 30 (2014) 9504–9513
- [14 Hav] C. Hess, A. Schwenke, P. Wagener, S. Franzka, L. Sajti, M. Pflaum, B. Wiegmann, A. Haverich, S. Barcikowski, *Dose-dependent surface endothelialization and biocompatibility of polyurethane noble metal nanocomposites*, Journal of Biomedical Materials Research Part A 102A (2014) 1909–1920.
- [14 Jak] A. Neumeister, J. Jakobi, C. Rehbock, J. Moysig, S. Barcikowski, *Monophasic ligand-free alloy nanoparticle synthesis determinants during pulsed laser ablation of bulk alloy and consolidated microparticles in water*, Physical Chemistry Chemical Physics 16 (2014) 23671–23678
- [14 Kne] Z. Knez, E. Marko, M. Leitgeb, M. Primo, M. Knez-Hrncic, M. Skerget, *Industrial applications of supercritical fluids: A review*, Energy 77 (2014) 235–243
- [14 Lau] M. Lau, I. Haxhiaj, P. Wagener, R. Intartaglia, F. Brandi, J. Nakamura, S. Barcikowski, *Ligand-free gold atom clusters adsorbed on graphene nano sheets generated by oxidative laser fragmentation in water*, Chemical Physics Letters 610–611 (2014) 256 – 260
- [14 Maf] F. Mafuné, T. Okamoto, M. Ito, *Surfactant-free small Ni nanoparticles trapped on silica nanoparticles prepared by pulsed laser ablation in liquid*, Chemical Physics Letters 591 (2014) 193–196
- [14 Mar] G. Marzun, C. Streich, S. Jendrzey, S. Barcikowski, P. Wagener, *Adsorption of Colloidal Platinum Nanoparticles to Supports: Charge Transfer and Effects of Electrostatic and Steric Interactions*, Langmuir 30 (2014) 11928–11936
- [14 Mei] E. K. Silva, M. A. A. Meireles, *Encapsulation of Food Compounds Using Supercritical Technologies: Applications of Supercritical Carbon Dioxide as an Antisolvent*, Food and Public Health, 4, 5 (2014) 247–258
- [14 Meu] R. Lachaine, E. Boulais, M. Meunier, *From thermo-to plasma-mediated ultrafast laser-induced plasmonic nanobubbles*, ACS Photonics 1 (2014) 331–336
- [14 Muh] M. C. Holz, K. Tölle, M. Muhler, *Gas-phase oxidation of ethanol over Au/TiO<sub>2</sub> catalysts to probe metal–support interactions*, Catalysis Science and Technology 4 (2014) 3495

- 
- [14 Reh] C. Rehbock, J. Jakobi, L. Gamrad, S. van der Meer, D. Tiedemann, U. Taylor, W. Kues, D. Rath, S. Barcikowski, *Current state of laser synthesis of metal and alloy nanoparticles as ligand-free reference materials for nano-toxicological assays*, Beilstein Journal of Nanotechnology 5 (2014) 1523–1541
- [14 San] A. Szegedi, M. Popova, J. Valyon, A. Guarnaccio, A. De Stefanis, A. De Bonis, S. Orlando, M. Sansone, R. Teghil, A. Santagata, *Comparison of silver nanoparticles confined in nanoporous silica prepared by chemical synthesis and by ultra-short pulsed laser ablation in liquid*, Applied Physics A 117 (2014) 55–62
- [14 Sar] F. Romero-Sarria, J. J. Plata, O. H. Laguna, A. M. M´arquez, M. A. Centeno, J. Fdez Sanz, J. A. Odriozola, *Surface oxygen vacancies in gold based catalysts for CO oxidation*, Royal Society of Chemistry Advances 4 (2014) 13145–13152
- [14 Sch] C. A. Schaumberg, M. Wollgarten, K. Rademann, *Metallic Copper Colloids by Reductive Laser Ablation of Nonmetallic Copper Precursor Suspensions*, The Journal of Physical Chemistry A, 118 (2014) 8329–8337
- [14 Sha] P.G. Kuzmin, G.A. Shafeev, A.A. Serkov, N.A. Kirichenko, M.E. Shcherbina, *Laser-assisted fragmentation of Al particles suspended in liquid*, Applied Surface Science 294 (2014) 15– 19
- [14 Sin] R.N. Singh, R. Awasthi, C.S. Sharma, *Review: An Overview of Recent Development of Platinum-Based Cathode Materials for Direct Methanol Fuel Cells*, International Journal of Electrochemical Science 9 (2014) 5607 - 5639
- [14 Str] S. Chu, A. E. Becerikli, B. Kortewille, F. E. Oropeza, J. Strunk, *Tin-grafted TiO<sub>2</sub> with enhanced activity for photocatalytic hydrogen generation from aqueous methanol solutions*, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 18784-18792
- [14 Sun] J. Zhao, H. Yu, Z. Liu, M. Ji, L. Zhang, G. Sun, *Supercritical Deposition Route of Preparing Pt/Graphene Composites and Their Catalytic Performance toward Methanol Electrooxidation*, The Journal of Physical Chemistry C 118 (2014) 1182–1190
- [14 Zen] L. Li, X. C. Zeng, *Direct Simulation Evidence of Generation of Oxygen Vacancies at the Golden Cage Au<sub>16</sub> and TiO<sub>2</sub> (110) Interface for CO Oxidation*, Journal of American Chemical Society 136 (2014) 15857–15860
- [14 Zha] Z. Xiong, H. Wu, L. Zhang, Y. Gu, X. S. Zhao, *Synthesis of TiO<sub>2</sub> with controllable ratio of anatase to rutile*, Journal of Materials Chemistry A, 2 (2014) 9291
- [13 Acu] R. Huirache-Acuna, R. Nava, C. L. Peza-Ledesma, J. Lara-Romero, G. Alonso-Núñez, B. Pawelec, E. M. Rivera-Munoz, *SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts—Review*, Materials 6 (2013) 4139-4167

- 
- [13 Ama] J. Lam, D. Amans, F. Chaput, M. Diouf, G. Ledoux, N. Mary, K. Masenelli-Varlot, V. Motto-Ros, C. Dujardin,  *$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesised by pulsed laser ablation in liquids: a plasma analysis*, Physical Chemistry Chemical Physics 16 (2014) 963-973
- [13 Ame] V. Amendola, M. Meneghetti, *What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?*, Physical Chemistry Chemical Physics 15 (2013) 3027-3046
- [13 Bar-I]. S. Barcikowski, G. Compagnini, *Advanced nanoparticle generation and excitation by lasers in liquids*, Physical Chemistry Chemical Physics 15 (2013) 3022-3026
- [13 Bar-II] C. Pfeiffer, C. Rehbock, D. Hühn, C. Carrillo, D. J. Aberasturi, V. Merk, S. Barcikowski, W. J. Parak, *Interaction of colloidal nanoparticles with their local environment: the (ionic) nanoenvironment around nanoparticles is different from bulk and determines the physico-chemical properties of the nanoparticles*, Journal of the Royal Society Interface 11 (2013) 0931
- [13 Bar-III] C. Rehbock, V. Merk, L. Gamrad, R. Streubel, S. Barcikowski, *Size control of laser-fabricated surfactant-free gold nanoparticles with highly diluted electrolytes and their subsequent bioconjugation*, Physical Chemistry Chemical Physics 15 (2013) 3057-3067
- [13 Cao] J. Yan, G. Wu, N. Guan, L. Li, Z. Li, X. Cao, *Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>: anatase versus rutile*, Physical Chemistry Chemical Physics 15 (2013) 10978-10988
- [13 Cha] C. R. Chang, X. F. Yang, B. Long, J. Li, *A Water-Promoted Mechanism of Alcohol Oxidation on a Au(111) Surface: Understanding the Catalytic Behavior of Bulk Gold*, ACS Catalysis 3 (2013) 1693-1699
- [13 Dat] T. W. Hansen, A. T. Delariva, S. R. Challa, A. K. Datye, *Sintering of Catalytic Nanoparticles: Particle Migration or Ostwald Ripening?*, Accounts of Chemical Research 46, 8 (2013) 1720-1730
- [13 Els] K. A. Elsayed, H. Imam, M. A. Ahmeda, R. Ramadan, *Effect of focusing conditions and laser parameters on the fabrication of gold nanoparticles via laser ablation in liquid*, Optics & Laser Technology 45 (2013) 495-502
- [13 Fri] K.J. Stowers, R.J. Madix, C.M. Friend, *From model studies on Au(111) to working conditions with unsupported nanoporous gold catalysts: Oxygen-assisted coupling reactions*, Journal of Catalysis 308 (2013) 131-141
- [13 Gia] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, A. Santagata, R. Gaudiuso, O. De Pascale, P. Wagener, G. C. Messina, G. Compagnini, S. Barcikowski, *Cavitation dynamics of laser ablation of bulk and wire-shaped metals in water during nanoparticles production*, Physical Chemistry Chemical Physics 15 (2013) 3083-3092

- 
- [13 Hee] D. Heeskens, P. Aghaei, S. Kaluza, J. Strunk, M. Muhler, *Selective oxidation of ethanol in the liquid phase over Au/TiO<sub>2</sub>*, *Physica Status Solidi B* 250, 6 **(2013)** 1107–1118
- [13 Jov] V. Jovic, W. T. Chen, D. Sun-Waterhouse, M. G. Blackford, H. Idriss, G. I.N. Waterhouse, *Effect of gold loading and TiO<sub>2</sub> support composition on the activity of Au/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for H<sub>2</sub> production from ethanol–water mixtures*, *Journal of Catalysis* 305 **(2013)** 307–317
- [13 Kle] V. Pfeifer, P. Erhart, S. Li, K. Rachut, J. Morasch, J. Brötz, P. Reckers, T. Mayer, S. Rühle, A. Zaban, I. M. Serro, J. Bisquert, W. Jaegermann, A. Klein, *Energy Band Alignment between Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub>*, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4 **(2013)** 4182–4187
- [13 Mae] Y. Maeda, Y. Iizuka, M. Kohyama, *Generation of Oxygen Vacancies at a Au/TiO<sub>2</sub> Perimeter Interface during CO Oxidation Detected by in Situ Electrical Conductance Measurement*, *Journal of American Chemical Society* **(2013)**, 135, 906–909
- [13 Mah] T. S. Mahadevan, M. Milosevic, M. Kojic, F. Hussain, N. Kojic, R. Serda, M. Ferrari, A. Ziemys, *Diffusion transport of nanoparticles at nanochannel boundaries*, *Journal of Nanoparticle Research* 15 **(2013)** 1477
- [13 Mes] G. C. Messina, P. Wagener, R. Streubel, A. De Giacomo, A. Santagata, G. Compagninia, S. Barcikowski, *Pulsed laser ablation of a continuously-fed wire in liquid flow for high-yield production of silver nanoparticles*, *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 **(2013)** 3093
- [13 Muh-I] M. F. Camellone, J. Zhao, L. Jin, Y. Wang, M. Muhler, D. Marx, *Molecular Understanding of Reactivity and Selectivity for Methanol Oxidation at the Au/TiO<sub>2</sub> Interface*, *Angewandte Chemie International Edition* 52 **(2013)** 5780–5784
- [13 Muh-II] M. C. Holz, K. Kähler, K. Tölle, A. C. van Veen und M. Muhler, *Physica Status Solido B*, 250 **(2013)** 6, 1094–1106
- [13 Pya] A. Pyatenko, H. Wang, N. Koshizaki, T. Tsuji, *Mechanism of pulse laser interaction with colloidal nanoparticles*, *Laser Photonics Reviews* **(2013)** 1–9
- [13 Ocw]. M. Ocwieja, Z. Adamczyk, *Controlled Release of Silver Nanoparticles from Monolayers Deposited on PAH Covered Mica*, *Langmuir* 29 **(2013)** 3546–3555
- [13 Sca] D. O. Scanlon, C. W. Dunnill, J. Buckeridge, S. A. Shevlin, A. J. Logsdail, S. M. Woodley, C. R. A. Catlow, M. J. Powell, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, G. W. Watson, T. W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A. A. Sokol, *Band alignment of rutile and anatase TiO<sub>2</sub>*, *Nature Materials* 12 **(2013)** 798–801

- 
- [13 Sch] A. Schwenke, P. Wagener, A. Weiß, K. Klimenta, H. Wiegel, L. Sajti, S. Barcikowski, *Laserbasierte Generierung matrixbinderfreier Nanopartikel-Polymerkomposite für bioaktive Medizinprodukte*, Chemie Ingenieur Technik 85 (2013) 740–746
- [13 Ste] M. Yang, L. F. Allard, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Atomically dispersed Au-(OH)<sub>x</sub> species bound on titania catalyze the low-temperature water-gas shift reaction*, Journal of the American Chemical Society 135 (2013) 3768–3771
- [13 Sua] J. J. Bravo-Suarez, R. V. Chaudhari, B. Subramaniam, *Design of Heterogeneous Catalysts for Fuels and Chemicals Processing: An Overview*, ACS Symposium Series 1132 (2013)
- [13 Tsu] T. Tsuji, T. Yahata, M. Yasutomo, K. Igawa, M. Tsuji, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, *Preparation and investigation of the formation mechanism of submicron-sized spherical particles of gold using laser ablation and laser irradiation in liquids*, Physical Chemistry Chemical Physics 15 (2013) 3099–3107
- [13 Ura] K. Urabe, T. Kato, S. Stauss, S. Himeno, S. Kato, H. Muneoka, M. Baba, T. Suemoto, K. Terashima, *Dynamics of pulsed laser ablation in high-density carbon dioxide including supercritical fluid state*, Journal of Applied Physics 114 (2013) 143303
- [13 Wag] P. Wagener, S. Ibrahimkuty, A. Menzel, A. Plech, S. Barcikowski, *Dynamics of silver nanoparticle formation and agglomeration inside the cavitation bubble after pulsed laser ablation in liquid*, Physical Chemistry Chemical Physics 15 (2013) 3068–3074
- [13 Wan] Y. Wang, H. Sun, S. Tan, H. Feng, Z. Cheng, J. Zhao, A. Zhao, B. Wang, Y. Luo, J. Yang, J. G. Hou, *Role of point defects on the reactivity of reconstructed anatase titanium dioxide (001) surface*, Nature Communications 4 (2013) 2214
- [13 Yan] E. O. Gonzalez-Yanez, G. A. Fuentes, M. E. Hernandez-Terán, J. C. Fierro-Gonzalez, *Influence of supported gold particles on the surface reactions of ethanol on TiO<sub>2</sub>*, Applied Catalysis A: General 464–465 (2013) 374–383
- [13 Yuk] J. M. Yuk, M. Jeong, S. Y. Kim, H. K. Seo, J. Kim, J. Y. Lee, *In situ atomic imaging of coalescence of Au nanoparticles on graphene: rotation and grain boundary migration*, Chemical Communications 49 (2013) 11479
- [13 Zha] Z. Zhang, K. Cao, J. T. Yates, *Defect-Electron Spreading on the TiO<sub>2</sub>(110) Semiconductor Surface by Water Adsorption*, The Journal of Physical Chemistry Letters 4 (2013) 674–679
- [12 Ame] V. Amendola, M. Meneghetti, *Exploring How to Increase the Brightness of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Nanolabels: The Effect of the Raman-Active Molecules and of the Label Size*, Advanced Functional Materials 22 (2012) 353–360



- 
- [12 Aka] N. Akaighe, S. W. Depner, S. Banerjee, V. K. Sharma, M. Sohn, *The effects of monovalent and divalent cations on the stability of silver nanoparticles formed from direct reduction of silver ions by Suwannee River humic acid/natural organic matter*, Science of the Total Environment 441 **(2012)** 277–289
- [12 Boy] P. Boyer, M. Meunier, *Modeling Solvent Influence on Growth Mechanism of Nanoparticles (Au, Co) Synthesized by Surfactant Free Laser Processes*, The Journal of Physical Chemistry C 116 **(2012)** 8014–8019
- [12 Chr] G. Cristoforetti, E. Pitzalis, R. Spiniello, R. Ishak, F. Giammanco, M. Muniz-Miranda, S. Caporali, *Physico-chemical properties of Pd nanoparticles produced by Pulsed Laser Ablation in different organic solvents*, Applied Surface Science 258 **(2012)** 3289–3297
- [12 Doa] T. Doane, C. H. Chuang, R. J. Hill, C. Burda, *Nanoparticle  $\zeta$ -Potentials*, Accounts of Chemical Research 45, 3 **(2012)** 317–326
- [12 Gio] E. Giorgetti, M. Muniz-Miranda, P. Marsili, D. Scarpellini, F. Giammanco, *Stable gold nanoparticles obtained in pure acetone by laser ablation with different wavelengths*, Journal of Nanoparticle Research 14 **(2012)** 648
- [12 Has] S. Hashimoto, D. Werner, T. Uwada, *Studies on the interaction of pulsed lasers with plasmonic gold nanoparticles toward light manipulation, heat management, and nanofabrication*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 13 **(2012)** 28–54
- [12 Hir] D. Tsukamoto, Y. Shiraishi, Y. Sugano, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai, *Gold Nanoparticles Located at the Interface of Anatase/Rutile  $\text{TiO}_2$  Particles as Active Plasmonic Photocatalysts for Aerobic Oxidation*, Journal of American Chemical Society 134 **(2012)** 6309–6315
- [12 Ma] J. Zhang, D. N. Oko, S. Garbarino, R. Imbeault, M. Chaker, A. C. Tavares, D. Guay, D. Ma, *Preparation of PtAu Alloy Colloids by Laser Ablation in Solution and Their Characterization*, Journal of Physical Chemistry C 116 **(2012)** 13413–13420
- [12 Med] I. Medina, *Determination of diffusion coefficients for supercritical fluids*, Journal of Chromatography A 1250 **(2012)** 124–140
- [12 Qui] M. Qingsen, S. Yongli, X. Jing, G. Jinlong, *Mechanistic Insights into Selective Oxidation of Ethanol on Au(111): A DFT Study*, Chinese Journal of Catalysis 33, 3 **(2012)** 407–415
- [12 Sai] K. Saitow, Y. Okamoto, Y. F. Yano, *Fractal of Gold Nanoparticles Controlled by Ambient Dielectricity: Synthesis by Laser Ablation as a Function of Permittivity*, The Journal of Physical Chemistry C 116 **(2012)** 17252–17258

- 
- [12 Sha] N. A. Kirichenko, I. A. Sukhov, G. A. Shafeev, M. E. Shcherbina, *Evolution of the distribution function of Au nanoparticles in a liquid under the action of laser radiation*, Quantum Electronics 42 **(2012)** 175 – 180
- [12 Sov] H. Sovova, *Steps of supercritical fluid extraction of natural products and their characteristic times*, The Journal of Supercritical Fluids 66 **(2012)** 73– 79
- [12 Spr] R. D. Springer, Z. Wang, A. Anderko, P. Wang, A. R. Felmy, *A thermodynamic model for predicting mineral reactivity in supercritical carbon dioxide: I. Phase behavior of carbon dioxide–water–chloride salt systems across the H<sub>2</sub>O-rich to the CO<sub>2</sub>-rich regions*, Chemical Geology 322–323 **(2012)** 151-171
- [12 Str] B. Mei, A. Becerikli, A. Pougin, D. Heeskens, I. Sinev, W. Grünert, M. Muhler, J. Strunk, *Tuning the Acid/Base and Structural Properties of Titanate-Loaded Mesoporous Silica by Grafting of Zinc Oxide*, The Journal of Physical Chemistry C 116 **(2012)** 14318–14327
- [12 Wag] P. Wagener, A. Schwenke, S. Barcikowski, *How Citrate Ligands Affect Nanoparticle Adsorption to Microparticle Supports*, Langmuir 28 **(2012)** 6132–6140
- [12 Zen] H. Zeng, X.-W. Du , S. C. Singh, S. A. Kulinich, S. Yang, J. He, W. Cai, *Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: A Review*, Advanced Functional Materials 22 **(2012)** 1333–1353
- [11 Beh] M. Behrens, S. Kißner, F. Girsgdies, I. Kasatkin, F. Hermerschmidt, K. Mette, H. Ruland, M. Muhler, R. Schlögl, *Knowledge-based development of a nitrate-free synthesis route for Cu/ZnO methanol synthesis catalysts via formate precursors*, Chemical Communications 47 **(2011)** 1701–1703
- [11 Bem] G. Mouret, S. Chazelet, D. Thomas, D. Bemer, *Discussion about the thermalrebound of nanoparticles*, Separation and Purification Technology 78 **(2011)** 125–131
- [11 Har] M. Haruta, *Spiers Memorial Lecture Role of perimeter interfaces in catalysis by gold nanoparticles*, Faraday Discussions 152 **(2011)** 11–32
- [11 Has] D. Werner, S. Hashimoto, *Improved Working Model for Interpreting the Excitation Wavelength- and Fluence-Dependent Response in Pulsed Laser-Induced Size Reduction of Aqueous Gold Nanoparticles*, The Journal of Physical Chemistry C 115 **(2011)** 5063–5072
- [11 Jae] B. Jaeggi, B. Neuenschwander, M. Schmid, M. Mural, J. Zuercher, U. Hunziker, *Influence of the Pulse Duration in the ps-Regime on the Ablation Efficiency of Metals*, Physics Procedia 12 **(2011)** 164–171
- [11 Kru] N. Kruse, S. Chenakin, *XPS characterization of Au/TiO<sub>2</sub> catalysts: Binding energy assessment and irradiation effects*, Applied Catalysis A: General 391 **(2011)** 367–376

- 
- [11 Lap] E. Lukianova-Hleb, Y. Hu, L. Latterini, L. Tarpani, S. Lee, R. A. Drezek, J. H. Hafner, D. O. Lapotko, *Plasmonic Nanobubbles as Transient Vapor Nanobubbles Generated around Plasmonic Nanoparticles*, ACS Nano 4, 4 (2010) 2109–2123
- [11 Mac] S. Machmudah, M. Goto, Wahyudiono, Y. Kuwahara, M. Sasaki, *Gold nanoparticles fabricated by pulsed laser ablation in supercritical CO<sub>2</sub>*, Research on Chemical Intermediates 37 (2011) 515–522
- [11 Men-I] A. Menendez-Manjon, P. Wagener, S. Barcikowski, *Transfer-Matrix Method for Efficient Ablation by Pulsed Laser Ablation and Nanoparticle Generation in Liquids*, The Journal of Physical Chemistry C 115 (2011) 5108–5114
- [11 Men-II] A. Menéndez-Manjón, S. Barcikowski, *Hydrodynamic size distribution of gold nanoparticles controlled by repetition rate during pulsed laser ablation in water*, Applied Surface Science 257 (2011) 4285–4290
- [11 Ple] A. Siems, S. A. L. Weber, J. Boneberg, A. Plech, *Thermodynamics of nanosecond nanobubble formation at laser-excited metal nanoparticles*, New Journal of Physics 13 (2011) 043018
- [11 Rei] C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH Weinheim 4. Edition (2011) ISBN 978-3-527-32473-6
- [11 Saj] C. L. Sajti, A. Barchanski, P. Wagener, S. Klein, S. Barcikowski, *Delay Time and Concentration Effects During Bioconjugation of Nanosecond Laser-Generated Nanoparticles in a Liquid Flow*, Journal of Physical Chemistry C 115 (2011) 5094–5101
- [11 Thi] J. P. Thielemann, F. Girgsdies, R. Schlögl, *Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up*, Beilstein Journal of Nanotechnology 2 (2011) 110–118
- [11 Wid] D. Widmann, R. J. Behm, *Active Oxygen on a Au/TiO<sub>2</sub> Catalyst: Formation, Stability, and CO Oxidation Activity*, Angewandte Chemie International Edition 50 (2011) 10241 – 10245
- [11 Xia] L. Sun, X. Yang, B. Wu, L. Tang, *Molecular simulation of interaction between passivated gold nanoparticles in supercritical CO<sub>2</sub>*, The Journal of Chemical Physics 135 (2011) 204703
- [10 Ada] Z. Adamczyk, K. Sadlej, E. Wajnryb, M. Nattich, M.L. Ekiel-Jezewska, J. Bławdziewicz, *Streaming potential studies of colloid, polyelectrolyte and protein deposition*, Advances in Colloid and Interface Science 153 (2010) 1–29
- [10 Bar] C. L. Sajti, R. Sattari, B. N. Chichkov, S. Barcikowski, *Gram Scale Synthesis of Pure Ceramic Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid*, The Journal of Physical Chemistry C 114 (2010) 2421–2427

- 
- [10 Dav] B. N. Zope, D. D. Hibbitts, M. Neurock, R. J. Davis, *Reactivity of the Gold/Water Interface During Selective Oxidation Catalysis*, Science 330 **(2010)** 74-78
- [10 Eic] J. Eichler, H. J. Eichler, *Laser - Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*, Springer Heidelberg Dordrecht London New York 7. Auflage **(2010)** ISBN 978-3-642-10461-9
- [10 Han] J. Holmes, M. Morris, J. Hanrahan, D. Keane, M. Copley, *Method for Synthesising Microparticles*, **(2010)** United States Patent Application Publication, US 2010/0272996 A1
- [10 Lei] C. J. Dalmaschio, C. Ribeiro, E. R. Leite, Impact of *the colloidal state on the oriented attachment growth mechanism*, Nanoscale 20 **(2010)** 2336–2345
- [10 Mar] C. Deiana, E. Fois, S. Coluccia, G. Martra, *Surface Structure of TiO<sub>2</sub> P25 Nanoparticles: Infrared Study of Hydroxy Groups on Coordinative Defect Sites*, The Journal of Physical Chemistry C 114 **(2010)** 21531–21538
- [10 Men] A. Menendez-Manjo'n, Boris N. Chichkov, and Stephan Barcikowski, *Influence of Water Temperature on the Hydrodynamic Diameter of Gold Nanoparticles from Laser Ablation*, The Journal of Physical Chemistry C 114 **(2010)** 2499–2504
- [10 Ohs] K. Makino, H. Ohshima, *Electrophoretic Mobility of a Colloidal Particle with Constant Surface Charge Density*, Langmuir 26, 23 **(2010)** 18016–18019
- [10 Ras] S. N. Rashkeev, S. Dai, S. H. Overbury, *Modification of Au/TiO<sub>2</sub> Nanosystems by SiO<sub>2</sub> Monolayers: Toward the Control of the Catalyst Activity and Stability*, The Journal of Physical Chemistry C, 114 **(2010)** 2996–3002
- [10 Sab] M. Boronat, A. Corma, F. Illas, J. Radilla, T. Ródenas, M. J. Sabater, *Mechanism of selective alcohol oxidation to aldehydes on gold catalysts: Influence of surface roughness on reactivity*, Journal of Catalysis 278 **(2011)** 50–58
- [10 Sas] K. Sasaki, N. Takada, *Liquid-phase laser ablation*, Pure and Applied Chemistry 82 **(2010)** 1317–1327
- [10 Ser] A. Loppinet-Serani, C. Aymonier, F. Cansell, *Supercritical water for environmental technologies*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 85 **(2010)** 583–589
- [10 Sob] O. A. Simakova, V. I. Sobolev, K. Y. Koltunov, B. Campo, A.R. Leino, K. Kordas, D. Y. Murzin, *“Double-Peak” Catalytic Activity of Nanosized Gold Supported on Titania in Gas-Phase Selective Oxidation of Ethanol*, ChemCatChem 2 **(2010)** 1535 – 1538
- [10 Wag] P. Wagener, A. Schwenke, B. N. Chichkov, S. Barcikowski, *Pulsed Laser Ablation of Zinc in Tetrahydrofuran: Bypassing the Cavitation Bubble*, The Journal of Physical Chemistry C 114 **(2010)** 7618–7625

- 
- [10 Wan] J. S. Wang, A. B. Smetana, J. J. Boeckl, G. J. Brown, C. M. Wai, *Depositing Ordered Arrays of Metal Sulfide Nanoparticles in Nanostructures Using Supercritical Fluid Carbon Dioxide*, *Langmuir* 26, 2 **(2010)** 1117–1123
- [09 Ame] V. Amendola, M. Meneghetti, *Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles*, *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 **(2009)** 3805–3821
- [09 Bae] N. Bärsch, J. Jakobi, S. Weiler, S. Barcikowski, *Pure colloidal metal and ceramic nanoparticles from high-power picosecond laser ablation in water and acetone*, *Nanotechnology* 20 **(2009)** 445603
- [09 Bak] V. Y. Rudyak, S. N. Dubtsov, A. M. Baklanov, *Measurements of the temperature dependent diffusion coefficient of nanoparticles in the range of 295–600 K at atmospheric pressure*, *Aerosol Science* 40 **(2009)** 833–843
- [09 Bar] S. Barcikowski, F. Devesa, K. Moldenhauer, *Impact and structure of literature on nanoparticle generation by laser ablation in liquids*, *Journal of Nanoparticle Research* 11 **(2009)** 1883
- [09 Bon] A. A. Bonapasta, F. Filippone, G. Mattioli, P. Alippi, *Oxygen vacancies and OH species in rutile and anatase TiO<sub>2</sub> polymorphs*, *Catalysis Today* 144 **(2009)** 177–182
- [09 Chi] V. I. Mazhukin, M. G. Lobok, B. Chichkov, *Modeling of fast phase transitions dynamics in metal target irradiated by pico- and femtosecond pulsed laser*, *Applied Surface Science* 255 **(2009)** 5112–5115
- [09 Ken] B. Kenney, M. Valdmánisa, C. Bakera, J. G. Pharoaha, K. Karana, *Computation of TPB length, surface area and pore size from numerical reconstruction of composite solid oxide fuel cell electrodes*, *Journal of Power Sources* 189 **(2009)** 1051–1059
- [09 Mah] T. Mahmud, J. N. Haque, K. J. Roberts, D. Rhodes, D. Wilkinson, *Measurements and modelling of free-surface turbulent flows induced by a magnetic stirrer in an unbaffled stirred tank reactor*, *Chemical Engineering Science* 64 **(2009)** 4197–4209
- [09 Pya] A. Pyatenko, M. Yamaguchi, M. Suzuki, *Mechanisms of Size Reduction of Colloidal Silver and Gold Nanoparticles Irradiated by Nd:YAG Laser*, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 **(2009)** 9078–9085
- [09 Sas] K. Sasaki, T. Nakano, W. Soliman, N. Takada, *Effect of Pressurization on the Dynamics of a Cavitation Bubble Induced by Liquid-Phase Laser Ablation*, *Applied Physics Express* 2 **(2009)** 046501
- [09 Sti] M. Stieß, *Mechanische Verfahrenstechnik-Partikeltechnologie 1*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 3. Auflage **(2009)** ISBN 978-3-540-32551-2

- 
- [09 Str] J. Strunk, K. Kähler, X. Xia, M. Comotti, F. Schüth, T. Reinecke, M. Muhler, *Au/ZnO as catalyst for methanol synthesis: The role of oxygen vacancies*, Applied Catalysis A: General 359 (2009) 121–128
- [09 Zha] Y. Zhang, Y. Chen, P. Westerhoff, J. Crittenden, *Impact of natural organic matter and divalent cations on the stability of aqueous nanoparticles*, Water Research 43 (2009) 4249–4257
- [08 Fay] K. Siskova, B. Vlckova, P. Y. Turpin C. Fayet, *Ion-Specific Effects on Laser Ablation of Silver in Aqueous Electrolyte Solutions*, The Journal of Physical Chemistry C 112 (2008) 4435–4443
- [08 Has] D. Werner S. Hashimoto, T. Tomita, S. Matsuo, Y. Makita, *Examination of Silver Nanoparticle Fabrication by Pulsed-Laser Ablation of Flakes in Primary Alcohols*, The Journal of Physical Chemistry C 112 (2008) 1321–1329
- [08 Lin] Z. Lin, L. V. Zhigilei, *Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium*, Physical Review B 77 (2008) 075133
- [08 Mü] W. Müller, *Mechanische Verfahrenstechnik und ihre Gesetzmäßigkeiten*, Oldenbourg Verlag München Wien (2008) ISBN 978-3-486-57842-3
- [08 Pre] R. Przekop, L. Gradon, *Deposition and Filtration of Nanoparticles in the Composites of Nano- and Microsized Fibers*, Aerosol Science and Technology 42 (2008) 483–493
- [08 Ram] E. D. Ramsey, *Determination of oil-in-water using automated direct aqueous supercritical fluid extraction interfaced to infrared spectroscopy*, The Journal of Supercritical Fluids 44 (2008) 201–210
- [08 Sai] K. Saitow, T. Yamamura, T. Minami, *Gold Nanospheres and Nanonecklaces Generated by Laser Ablation in Supercritical Fluid*, The Journal of Physical Chemistry C 112 (2008) 18340–18349
- [08 Wan] J. Wang, S. C. Kim, D. Y. H. Pui, *Investigation of the figure of merit for filters with a single nanofiber layer on a substrate*, Aerosol Science 39 (2008) 323 – 334
- [07 Aba] A. Abad, A. Corma, H. Garcia, *Catalyst Parameters Determining Activity and Selectivity of Supported Gold Nanoparticles for the Aerobic Oxidation of Alcohols: The Molecular Reaction Mechanism*, Chemistry - A European Journal 14 (2008) 212 – 222
- [07 Ame] V. Amendola, S. Polizzi, M. Meneghetti, *Free Silver Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation in Organic Solvents and Their Easy Functionalization*, Langmuir 23 (2007) 6766–6770

- 
- [07 Bar] S. Barcikowski, A. M. Manjón, B. Chichkov, M. Brikas, G. Račiukaitis, *Generation of nanoparticle colloids by picosecond and femtosecond laser ablations in liquid flow*, Applied Physics Letters 91 **(2007)** 083113
- [07 Gao] X. Song, L. Gao, *Synthesis, Characterization, and Optical Properties of Well-Defined N-Doped, Hollow Silica/Titania Hybrid Microspheres*, Langmuir 23 **(2007)** 11850-11856
- [07 Kun] K. Liu, *Miscibility, Viscosity, Density, and Formation of Polymers in High-Pressure Dense Fluids*, Dissertation Virginia Tech **(2007)**
- [07 Mäd] L. Mädler, S. K. Friedlander, *Transport of Nanoparticles in Gases: Overview and Recent Advances*, Aerosol and Air Quality Research 7, 3 **(2007)** 304-342
- [07 Mey] C. A. Mantelis, F. Lavanchy, T. Meyer, *Is heat transfer governing chemical reactions in supercritical fluids?*, The Journal of Supercritical Fluids 40 **(2007)** 376–380
- [07 Pui] S. C. Kim, M. S. Harrington, D. Y. H. Pui, *Experimental study of nanoparticles penetration through commercial filter media*, Journal of Nanoparticle Research 9 **(2007)** 117–125
- [07 Sau] M. V Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer, *Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges*, Surface Science Reports 62 **(2007)** 219–270
- [07 Sch] T. Schalow, B. Brandt, D. E. Starr, M. Laurin, S. K. Shaikhutdinov, S. Schauermaun, J. Libuda, H.-J. Freund, *Particle size dependent adsorption and reaction kinetics on reduced and partially oxidized Pd nanoparticles*, Physical Chemistry Chemical Physics 9 **(2007)** 1347-1361
- [07 Vol] A. N. Volkov, C. Sevilla, L. V. Zhigilei, *Numerical modeling of short pulse laser interaction with Au nanoparticle surrounded by water*, Applied Surface Science 253 **(2007)** 6394-6399
- [07 Yan] J. Yang, Y. Zhao, X. Zhu, *Theoretical studies of ultrafast ablation of metal targets dominated by phase explosion*, Applied Physics A 89 **(2007)** 571–578
- [06 Ame] V. Amendola, S. Polizzi, M. Meneghetti, *Laser Ablation Synthesis of Gold Nanoparticles in Organic Solvents*, The Journal of Physical Chemistry B 110 **(2006)** 7232-7237
- [06 Che] Y. Chen, R. E. Palmer, J. P. Wilcoxon, *Sintering of Passivated Gold Nanoparticles under the Electron Beam*, Langmuir 22 **(2006)** 2851-2855
- [06 Erk] Y. Zhang, C. Erkey, *Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids: A review*, The Journal of Supercritical Fluids 38 **(2006)** 252–267

- 
- [06 Hut] D. I. Enache, J. K. Edwards, P. Landon, B. Solsona-Espriu, A. F. Carley, A. A. Herzing, M. Watanabe, C. J. Kiely, D. W. Knight, G. J. Hutchings, *Solvent-Free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes Using Au-Pd/TiO<sub>2</sub> Catalysts*, Science 311 **(2006)** 362-365
- [06 Gar] A. Abad, C. Almela, A. Corma, H Garcia, *Unique gold chemoselectivity for the aerobic oxidation of allylic alcohols*, Chemical Communications **(2006)** 3178–3180
- [06 Kab] S. Besner, A. V. Kabashin, and M. Meunier, *Fragmentation of colloidal nanoparticles by femtosecond laser-induced supercontinuum generation*, Applied Physics Letters 89 **(2006)** 233122
- [06 Lee] S. J. Son, S. B. Lee, *Controlled Gold Nanoparticle Diffusion in Nanotubes: Platform of Partial Functionalization and Gold Capping*, Journal of American Chemical Society 128 **(2006)** 15974-15975
- [06 Lei] C. Ribeiro, E. J. H. Lee, E. Longo, E. R. Leite, *Oriented Attachment Mechanism in Anisotropic Nanocrystals: A "Polymerization" Approach*, Of Chemical Physics and Physical Chemistry 7 **(2006)** 664 – 670
- [06 Maf] K. Yamada, Y. Tokumoto, T. Nagata, F. Mafune, *Mechanism of Laser-induced Size-reduction of Gold Nanoparticles as Studied by Nanosecond Transient Absorption Spectroscopy*, The Journal of Physical Chemistry B 110 **(2006)** 11751-11756
- [06 Pod] A. Podgórski, A. Balazy, L. Gradon, *Application of nanofibers to improve the filtration efficiency of the most penetrating aerosol particles in fibrous filters*, Chemical Engineering Science 61 **(2006)** 6804 – 6815
- [06 Tar] N.V. Tarasenko, A.V. Butsen, E.A. Nevar, N.A. Savastenko, *Synthesis of nanosized particles during laser ablation of gold in water*, Applied Surface Science 252 **(2006)** 4439–4444
- [06 Til] R.M. Tilaki, A. Irajizad, S.M. Mahdavi, *Stability, size and optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in different carrier media*, Applied Physics A 84 **(2006)** 215–219
- [05 Ame] V. Amendola, G. A. Rizzi, S. Polizzi, M. Meneghetti, *Synthesis of Gold Nanoparticles by Laser Ablation in Toluene: Quenching and Recovery of the Surface Plasmon Absorption*, Journal of Physical Chemistry B 109 **(2005)** 23125-23128
- [05 Boh] W. Bohl, W. Elmendorf, *Technische Strömungslehre: Stoffeigenschaften von Flüssigkeiten und Gasen, Hydrostatik, Aerostatik, Inkompressible Strömungen, Kompressible Strömungen, Strömungsmesstechnik*, Vogel Business Media, 13. Auflage. **(2005)** ISBN-13: 978-3-8343-3029-1



- 
- [05 Che] J. Yu , Li Zhao, B. Cheng, *Preparation of monodispersed microporous SiO<sub>2</sub> microspheres with high specific surface area using dodecylamine as a hydrolysis catalyst*, Journal of Solid State Chemistry 179 **(2006)** 226–232
- [05 Chr] D. S. Christen, *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik - Handbuch für Chemiker und Verfahreningenieure*, Springer Berlin Heidelberg New York **(2005)** ISBN 3-540-40322-1
- [05 Emi] G. Emig, E. Klemm, *Technische Chemie Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*, Springer Berlin Heidelberg New York 5. Auflage **(2005)** ISBN 3-540-23452-7
- [05 Har] G. J. Hutchings, M. Haruta, *A golden age of catalysis: A perspective*, Applied Catalysis A: General 291 **(2005)** 2–5
- [05 HCP] David R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet Version 2005, <<http://www.hbcpnetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton, FL, **(2005)**
- [05 Ins] S. Inasawa, M. Sugiyama, Y. Yamaguchi, *Bimodal Size Distribution of Gold Nanoparticles under Picosecond Laser Pulses*, The Journal of Physical Chemistry B 109 **(2005)** 9404-9410
- [05 Lee] R. Lee-Desautels, *Theory of van der Waals Forces as Applied to Particulate Materials*, Educ. Reso. For Part. Techn. 051Q-Lee **(2005)** 1-8
- [05 Lei] C. Ribeiro, E. J. H. Lee, E. Longo, E. R. Leite, *A Kinetic Model to Describe Nanocrystal Growth by the Oriented Attachment Mechanism*, Of Chemical Physics and Physical Chemistry 6 **(2005)** 690 – 696
- [05 Meu] J. P. Sylvestre, A. V. Kabashin, E. Sacher, M. Meunier, *Femtosecond laser ablation of gold in water: influence of the laser-produced plasma on the nanoparticle size distribution*, Applied Physics A 80 **(2005)** 753–758
- [05 Ple] A. Plech, V. Kotaidis, M. Lorenc, M. Wulff, *Thermal dynamics in laser excited metal nanoparticles*, Chemical Physics Letters 401 **(2005)** 565–569
- [05 Smu] A. V. Gusarov, I. Smurov, *Thermal model of nanosecond pulsed laser ablation: Analysis of energy and mass transfer*, Journal of Applied Physics 97 **(2005)** 014307
- [04 Bab] N. M. Bulgakova, A. V. Bulgakov, L. P. Babich, *Energy balance of pulsed laser ablation: thermal model revised*, Applied Physics A 79 **(2004)** 1323–1326
- [04 Bay] F. Furno, K. S. Morley, B. Wong, B. L. Sharp, P. L. Arnold, S. M. Howdle, R. Bayston, P. D. Brown, P. D. Winship, H. J. Reid, *Silver nanoparticles and polymeric medical devices: a new approach to prevention of infection?*, Journal of Antimicrobial Chemotherapy 54 **(2004)** 1019–1024

- 
- [04 Hof] G. Hofmann, *Kristallisation in der industriellen Praxis*, Wiley-VCH Verlag (2004) ISBN 3-527-30995-0
- [04 How] K. S. Morley, P. Licence, P. C. Marr, J. R. Hyde, P. D. Brown, R. Mokaya, Y. Xiaa, S. M. Howdle, *Supercritical fluids: A route to palladium-aerogel nanocomposites*, Journal of Materials Chemistry 14 (2004) 1212-1217
- [04 Loe] L. B. Loeb, *The Kinetik Theorie of Gases*, Dover Publications Inc. Mineola, New York 3. Edition (2004) ISBN 0-486-49572-8
- [04 Lop] N. Lopez, J.K. Nørskov, T.V.W. Janssens, A. Carlsson, A. Puig-Molina, B.S. Clausen, J.-D. Grunwaldt, *The adhesion and shape of nanosized Au particles in a Au/TiO<sub>2</sub> catalyst*, Journal of Catalysis 225 (2004) 86–94
- [04 Oka] K. Okazaki, Y. Morikawa, S. Tanaka, K. Tanaka, M. Kohyama, *Electronic structures of Au on TiO<sub>2</sub> (110) by first-principles calculations*, Physical Review B 69 (2004) 235404
- [04 Syl] J. P. Sylvestre, S. Poulin, A. V. Kabashin, E. Sacher, M. Meunier, J. H. T. Luong, *Surface Chemistry of Gold Nanoparticles Produced by Laser Ablation in Aqueous Media*, The Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 16864-16869
- [03 Die] U. Diebold, *The surface science of titanium dioxide*, Surface Science Reports 48 (2003) 53-229
- [03 Har] M. Haruta, *When Gold Is Not Noble: Catalysis by Nanoparticles*, The Chemical Record 3 (2003) 75–87
- [03 Hut] P. Landon, P. J. Collier, A F. Carley, D. Chadwick, A. J. Papworth, A. Burrows, C. J. Kielyd, G. J. Hutchings, *Direct synthesis of hydrogen peroxide from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> using Pd and Au catalysts*, Physical Chemistry Chemical Physics 5 (2003) 1917–1923
- [03 Hwa] Y. Wang, G. S. Hwang, *Adsorption of Au atoms on stoichiometric and reduced TiO<sub>2</sub> (110) rutile surfaces: a first principles study*, Surface Science 542 (2003) 72–80
- [03 Lop] E. Wahlström, N. Lopez, R. Schaub, P. Thosttrup, A. Rønnau, C. Africh, E. Lægsgaard, J. K. Nørskov, F. Besenbacher, *Bonding of Gold Nanoclusters to Oxygen Vacancies on Rutile TiO<sub>2</sub> (110)*, Physical Review Letters 90, 2 (2003) 026101
- [03 Meu] A. V. Kabashin, M. Meunier, *Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water*, Journal of Applied Physics 94, 12 (2003) 7941-7943
- [03 Oje] M. L. Ojeda, J. M. Esparza, A. Campero, S. Cordero, I. Kornhauser, F. Rojas, *On comparing BJH and NLDFT pore-size distributions determined from N<sub>2</sub> sorption on SBA-15 substrata*, Physical Chemistry Chemical Physics 5 (2003) 1859–1866

- 
- [03 Rad] J. Radnik, C. Mohr, P. Claus, *On the origin of binding energy shifts of core levels of supported gold nanoparticles and dependence of pretreatment and material synthesis*, Physical Chemistry Chemical Physics 5 **(2003)** 172-177
- [02 Bir] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons Inc. New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, zweite Edition **(2002)** ISBN 0-471-41077-2
- [02 Cle] E. Bach, E. Cleve, E. Schollmeyer, *Past, present and future of supercritical fluid dyeing technology - an overview*, Review of Progress in Coloration 32, 1 **(2002)** 88-102
- [02 Dic] K. Dick, T. Dhanasekaran, Z. Zhang, D. Meisel, *Size-Dependent Melting of Silica-Encapsulated Gold Nanoparticles*, Journal of American Chemical Society 124, 10 **(2002)** 2312-2317
- [02 Gam] E. G. Gamaly, A. V. Rode, B. Luther-Davies, V. T. Tikhonchuk, *Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics*, Physics of Plasmas 9 **(2002)** 949-957
- [02 Gra] R. K. Grasselli, *Fundamental Principles of Selective Heterogeneous Oxidation Catalysis*, Topics in Catalysis 21 **(2002)** 79-88
- [02 Maf] F. Mafune, J.-y Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, *Growth of Gold Clusters into Nanoparticles in a Solution Following Laser-Induced Fragmentation*, Journal of Physical Chemistry B 106 **(2002)** 8555-8561
- [02 Vit] A. Vittadini, A. Selloni, *Small gold clusters on stoichiometric and defected TiO<sub>2</sub> anatase (101) and their interaction with CO: A density functional study*, Journal of Chemical Physics 117, 1 **(2002)** 353-361
- [01 Abb] S. Abbet, U. Heiz, H. Häkkinen, U. Landman, *CO Oxidation on a Single Pd Atom Supported on Magnesia*, Physical Review Letters 86, 26 **(2001)** 5950-5953
- [01 Här] M. Härröd, M. B. Macher, S. van den Hark, P. Møller, *Hydrogenation under Supercritical Single-phase Conditions*, High Pressure Process Technology: Fundamentals and Applications **(2001)** 496-507
- [01 Kir] V. I. Roldughin, A. A. Kirsh, *Diffusion Deposition of Finite Size Particles on Fibrous Filters at Intermediate Knudsen Numbers*, Colloid Journal 63, 5 **(2001)** 619-625
- [01 Maf] F. Mafune, J. Kohno, H. Sawabe, Y. Takeda, T. Kondow, *Formation of Gold Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution of Surfactant*, Journal of Physical Chemistry B 105 **(2001)** 5114-5120

- 
- [01 Nør] R. Schaub, P. Thstrup, N. Lopez, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov, F. Besenbacher, *Oxygen Vacancies as Active Sites for Water Dissociation on Rutile TiO<sub>2</sub> (110)*, Physical Review Letters 87 **(2001)**, 266104
- [01 Bön] R. Richards, R. Mörtel, H. Bönemann, Precursor concept for fuel cell catalysts, Fuel Cells Bulletin 4, 37 **(2001)** 7-10
- [00 Abr] S. Dharmidhikari, M. A. Abraham, *Rhodium supported on activated carbon as a heterogeneous catalyst for hydroformylation of propylene in supercritical carbon dioxide*, Journal of Supercritical Fluids 18 **(2000)** 1–10
- [00 Goo] Z. Yang, R. Wu, D. W. Goodman, *Structural and electronic properties of Au on TiO<sub>2</sub> („110)...*, Physical Review B 61, 20 **(2000)**, 14066-71
- [00 Lin] S. Link, M. A. El-Sayed, *Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals*, International Reviews in Physical Chemistry 19, 3 **(2000)** 409-453
- [00 Maf] F. Mafune, J.Y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, *Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution*, Journal of Physical Chemistry B 104 **(2000)** 9111-9117
- [00 Say] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *New insights into pore-size expansion of mesoporous silicates using long-chain amines*, Microporous and Mesoporous Materials 35–36 **(2000)** 545–553
- [00 Sch] R. E. Schirmer, *Modern Methods of Pharmaceutical Analysis*, CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, Boston 2. Edition **(2000)** ISBN 0-8493-5267-3
- [00 Sak] T. Sakka, S. Iwanaga, Y. H. Ogata, A. Matsunawa, T. Takemoto, *Laser ablation at solid–liquid interfaces: An approach from optical emission spectra*, The Journal of Chemical Physics 112 **(2000)** 8645-8653
- [99 Kod] A. Takami, H. Kurita, S. Koda, *Laser-Induced Size Reduction of Noble Metal Particles*, The Journal of Physical Chemistry B 103 **(1999)** 1226-1232
- [99 Lin] S. Link, C. Burda, M. B. Mohamed, B. Nikoobakht, and M. A. El-Sayed, *Laser Photothermal Melting and Fragmentation of Gold Nanorods: Energy and Laser Pulse-Width Dependence*, Journal of Physical Chemistry A 103 **(1999)** 1166-1170
- [99 Zlo] M. Zlokarnik, *Rührtechnik Theorie und Praxis*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York **(1999)** ISBN 978-3-540-64639-6
- [98 Har] T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, *Selective Vapor-Phase Epoxidation of Propylene over Au/TiO<sub>2</sub> Catalysts in the Presence of Oxygen and Hydrogen*, Journal of Catalysis 178 **(1998)** 566–575

- 
- [98 Hod] J. H. Hodak, I. Martini, G. V. Hartland, *Spectroscopy and Dynamics of Nanometer-Sized Noble Metal Particles*, The Journal of Physical Chemistry B 102 **(1998)** 6958-6967
- [98 Kam] P. V. Kamat, M. Flumiani, G. V. Hartland, *Picosecond Dynamics of Silver Nanoclusters. Photoejection of Electrons and Fragmentation*, The Journal of Physical Chemistry B 102 **(1998)** 3123-3128
- [98 Kod] H. Kurita, A. Takami, S. Koda, *Size reduction of gold particles in aqueous solution by pulsed laser irradiation*, Applied Physics Letters 72, 7 **(1998)** 789-791
- [98 Nat] R. M. Bright, M. D. Musick, M. J. Natan, *Preparation and Characterization of Ag Colloid Monolayers*, Langmuir 14 **(1998)** 5695-5701
- [97 Ber] L. Bergström, *Hamaker constants of inorganic materials*, Advances in Colloid and Interface Science 70 **(1997)** 125-169
- [97 Har] M. Haruta, *Size- and support-dependency in the catalysis of gold*, Catalysis Today 36 **(1997)** 153-166
- [97 Hie] P. C. Hiemenz, R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker Inc. New York 2. Edition **(1997)**, ISBN 9780824793975
- [97 Ros] L. Prati, M. Rossi, *Gold on Carbon as a New Catalyst for Selective Liquid Phase Oxidation of Diols*, Journal of Catalysis 176 **(1998)** 552-560
- [97 Wan] Y. Y. Yu, S.-S. Chang, C. L. Lee, C. R. C. Wang, *Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties*, The Journal of Physical Chemistry B 101, 34 **(1997)** 6661-6664
- [96 Mar] I. E. Markó, P. R. Giles, M. Tsukazaki, S. M. Brown, C. J. Urch, *Copper-catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes and ketones: an efficient, aerobic alternative*, Science 274 **(1996)** 2044
- [96 Chi] B.N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tünnermann, *Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids*, Applied Physics A 63 **(1996)** 109-115
- [96 Bar] G. Bar, *Dendrimer-Modified Silicon Oxide Surfaces as Platforms for the Deposition of Gold and Silver Colloid Monolayers: Preparation Method, Characterization, and Correlation between Microstructure and Optical Properties*, Langmuir 12 **(1996)** 1172-1179
- [96 Boe] H. Bönemann, G. Braun, W. Brijoux, R. Brinkmann, A. Schulze Tilling, K. Seevogel, K. Siepen, *Nanoscale colloidal metals and alloys stabilized by solvents and surfactants Preparation and use as catalyst precursors*, Journal of Organometallic Chemistry 520 **(1996)** 143-162

- 
- [95 Ibr] S. Ibrahim, A. W. Nienow, *Power Curves and Flow Patterns for a Range of Impellers in Newtonian Fluids:  $40 < Re < 5 \times 10^5$* , Trans IChemE 73, Part A, **(1995)** 485-491
- [95 Ser] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, *Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO<sub>2</sub> Particles: Size Quantization or Direct Transitions in This Indirect Semiconductor?*, The Journal of Physical Chemistry 99 **(1995)** 16646-16654
- [95 Wat] J. J. Watkins, T. J. McCarthy, *Polymer/Metal Nanocomposite Synthesis in Super-Critical CO<sub>2</sub>*, Chemistry of Materials 7 **(1995)** 1991-1994.
- [94 Lev] H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid and F. Levy, *Optical Properties of Antase (TiO<sub>2</sub>)*, Solid State Communications 92, 3 **(1994)** 267-271
- [94 Sad] J. E. Sader, S. L. Carnie, D. Y.C. Chan, *Accurate Analytic Formulas for the Double-Layer Interaction between Spheres*, Journal of Colloid and Interface Science 171 **(1995)** 46-54
- [93 Har] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kagayam, M. J. Genet, B. Delmont, *Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*, Journal of Catalysis 144 **(1993)** 175-192
- [93 Hen] A. Fojtik, A. Henglein, *Laser Ablation of Films and Suspended Particles in a Solvent: Formation of Cluster and Colloid Solutions*, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 97 (1993) 252-254.
- [91 Boe] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Joußen, B. Korall, *Erzeugung von kolloiden Übergangsmetallen in organischer Phase und ihre Anwendung in der Katalyse*, Angewandte Chemie 103 **(1991)** 1344-1346
- [87 Har] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0°C*, Chemistry Letters **(1987)** 405-408
- [85 Hut] G. J. Hutchings, *Vapor phase hydrochlorination of acetylene: Correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts*, Journal of Catalysis 96, 1 **(1985)** 292-295
- [80 Pay] A. C. Payatakes, L. Gradon, *Dendritic Deposition of Aerosols by Convective Brownian Diffusion for Small, Intermediate and High Particle Knudsen Numbers*, AIChE Journal 26, 3 **(1980)** 443-454
- [77 Ein] W. D. Einkenkel, A. Mersmann, *Erforderliche Drehzahl zum Suspendieren in Rührwerken*, VT Verfahrenstechnik 11, 2 **(1977)** 90-94
- [76 Rei] C. Reichardt, *Empirical Parameters of Solvent Polarity as Linear Free-Energy Relationships*, Angewandte Chemie International Edition England 18 **(1979)** 98-110
- [76 Buf] P. Buffat, J.P. Borel, *Size effect on the melting temperature of gold particles*, Physical Review A 13 **(1976)** 2287-2298

- 
- [61 Loe] A. L. Loeb, J. Th. G. Overbeek, P. H. Wiersema, C. V. King, *The Electrical Double Layer around a Spherical Colloid Particle*, Journal of Electrochemical Society 108 **(1961)** 269C
- [45 Dav] C. N. Davies, *Definitive Equations for the Fluid Resistance of Spheres*, Proceedings of the Physical Society of London. 57, 322 **(1945)** 259-270.
- [08 Mie] G. Mie, *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metalllösungen*, Annalen der Physik 25, 4 **(1908)** 377-445
- [DIN 13321] *Partikelgrößenanalyse — Photonenkorrelationsspektroskopie* **(2004)**

## 10. Anhang

### Ergänzung zum Abschnitt 2.3

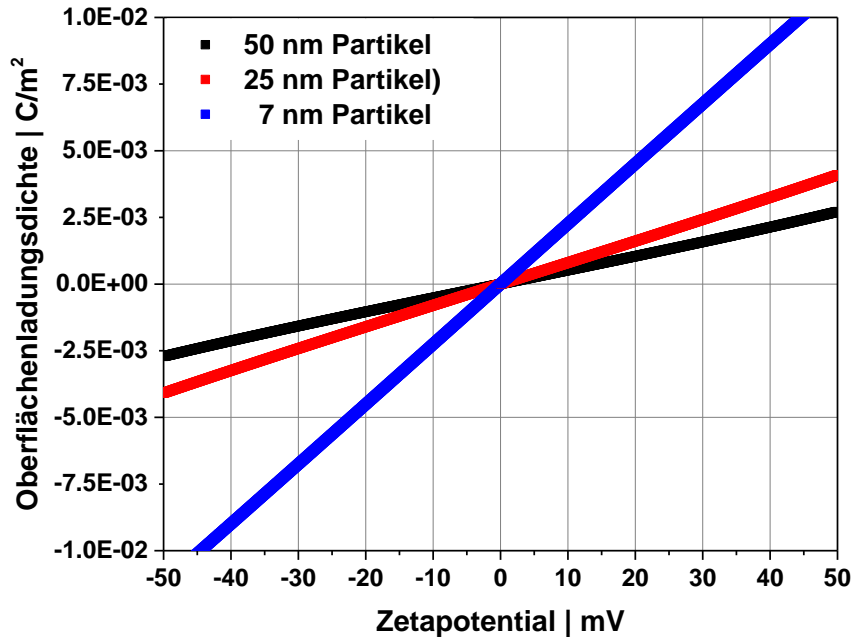


Abb. 64 Änderung der Oberflächenladungsdichte (in Wasser) mit dem Zetapotential bzw. der Partikelgröße, berechnet gemäß Gleichung 6 (Modell von Ohshima [10 Ohs]) bei einer Ionenstärke von  $10^{-4}$  mol/l

### Ergänzung zum Abschnitt 3.1

Für die in Abschnitt 5.2 beschriebene Apparatur kann mit Gleichung 10 (siehe Seite 30) die Änderung der mittleren freien Weglänge der  $\text{CO}_2$ -Moleküle ( $\Lambda_{\text{CO}_2, \text{mix}}$ ) unter Anwesenheit von (im sc.  $\text{CO}_2$  gelöstem) Aceton<sup>143</sup> bzw. die mittleren freie Weglänge von Aceton ( $\Lambda_{\text{Ace}, \text{mix}}$ ) unter Anwesenheit der  $\text{CO}_2$  berechnet werden. Die mittlere freie Weglänge ergibt sich dann aus der Wichtung beider über den Molanteil ( $\Lambda_{\text{mix}} = (1 - w_{\text{Ace}}) \cdot \Lambda_{\text{CO}_2, \text{mix}} + w_{\text{Ace}} \cdot \Lambda_{\text{Ace}, \text{mix}}$ ). Die Ergebnisse sind für verschiedene Bedingungen in Abb. 65 dargestellt. In Abb. 65 A ist hierbei die Änderung der mittleren freien Weglänge der  $\text{CO}_2$ -Moleküle bei unterschiedlichen Drücken an  $\text{CO}_2$  unter Anwesenheit von  $w_{\text{Ace}}=10$  mol% Aceton<sup>144</sup>.

<sup>143</sup> Basierend auf dem Molvolumen von  $\text{CO}_2$  und Aceton [16 NIST], deren Stoßquerschnitten [16 HLS], sowie deren mittlere Geschwindigkeit  $u_m = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}}$  mit M als molare Masse ( $M_{\text{CO}_2} = 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$  |  $M_{\text{Aceton}} = 58 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ )

<sup>144</sup> Entspricht 1,5 ml Aceton in 11,83 ml sc.  $\text{CO}_2$ , wobei die Stoffmenge allgemein über das Molvolumen berechnet wurde. Im Falle von Aceton ergibt sich das Molvolumen aus dessen molarer Masse und dessen Dichte bei 1 bar Umgebungsdruck (da die 1,5 ml Aceton bei geöffneter, entspannter Zelle unter Umgebungsdruck vorgelegt worden). Die Molmasse an  $\text{CO}_2$  wurde entsprechend den Druck und Temperaturbedingungen der Datenbank des NIST entnommen [16 NIST].



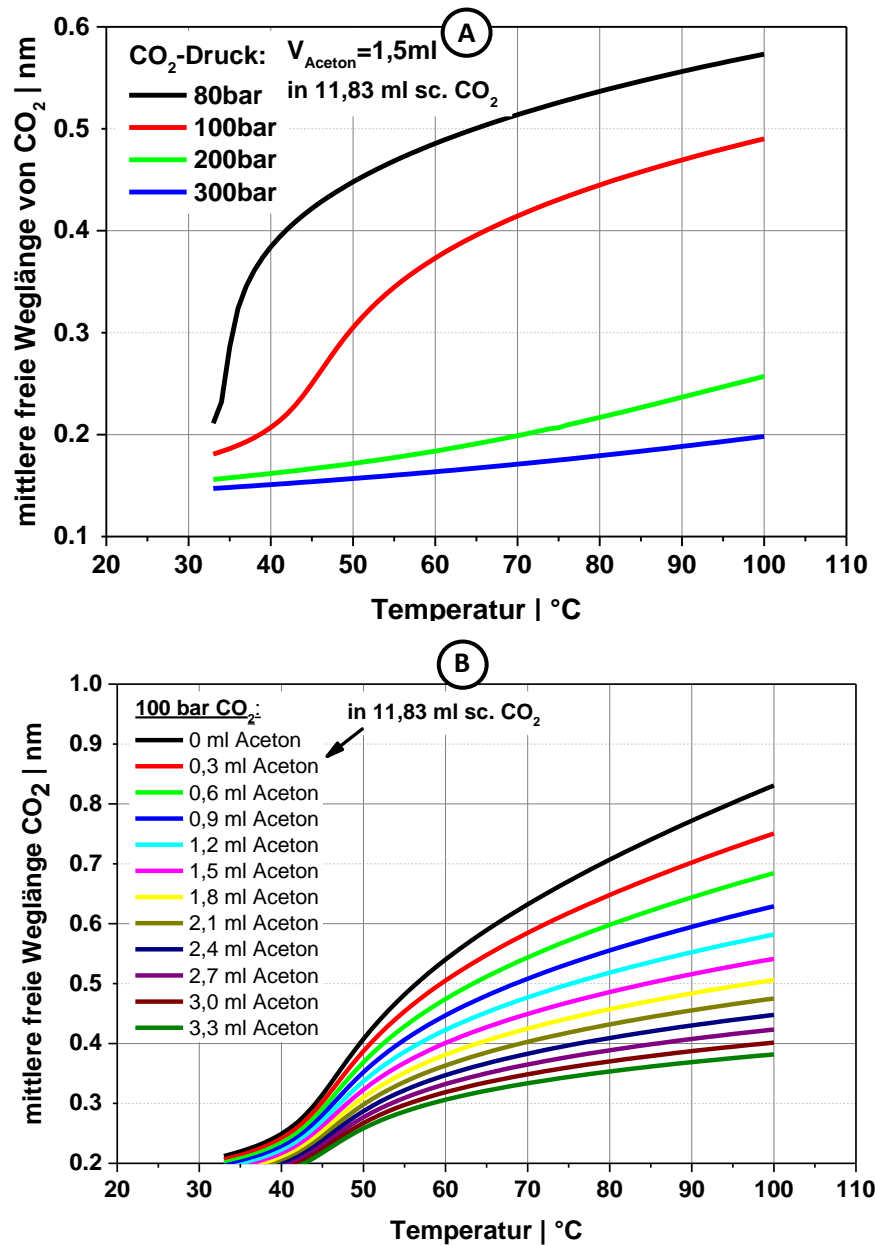


Abb. 65 Berechnete Änderung der mittleren freien Weglänge von CO<sub>2</sub> mit der Temperatur. A: Bei unterschiedlichen CO<sub>2</sub>-Drücken. B bei unterschiedlichen Mengen an Aceton im Falle eines Zellinnenvolumens von 11,85 ml.

Aus Abb. 65 A und B folgt, dass sich die mittlere freie Weglänge der CO<sub>2</sub>-Moleküle für Drücke im Bereich von 300 bar (40°C), von 0,15 nm<sup>[145]</sup> bis 0,55 nm<sup>[146]</sup> erstreckt. Die zur Berechnung verwendeten Eigenvolumina und Stoßquerschnitte sind in Tab. 10 zusammengefasst.

<sup>[145]</sup>  $\approx$  Eigenradius  $r_{E,CO_2} = \left(\frac{3}{2} \cdot N_A \cdot b\right)^{1/3}$  der CO<sub>2</sub>-Moleküle, berechnet mit dem Eigenvolumen  $b$  der VDW-Gleichung

<sup>[146]</sup> 100 bar | 60 °C | kein Aceton

Tab. 10 Eigenvolumen [05 HCP] und daraus berechneter Stoßquerschnitt

	Eigenvolumen $b_x$ [L/mol]	Stoßquerschnitt $\sigma_x$ [nm]	Stoßradius $r_x$ [nm]
x = Aceton	0,1124 <sup>[05 HCP]</sup>	0,447	0,224
x = CO <sub>2</sub>	0,0429 <sup>[05 HCP]</sup>	0,324	0,162

Für die im Verlaufe der Arbeit verwendeten AuNP mit einem Durchmesser von etwa 4 nm ergeben sich damit Knudsen-Zahlen im Bereich von  $0,075 < Kn < 0,275$  (bzw.  $1,1 < C_C < 1,4$ ), womit sich die Nanopartikelbewegung in diesem Falle im Übergangsbereich zum „Free-Molecular-Regime“ abspielt. Gemäß wissenschaftlichen Untersuchungen zur Abscheidungseffizienz von Nanopartikeln an Faser-Filtern, ist mit zunehmender Knudsen-Zahl eine steigende Adsorptionseffizienz der Nanopartikel zu erwarten [01 Kir] [08 Pre]. Bei den zitierten Arbeiten ist die Knudsen-Zahl jedoch nicht auf den Nanopartikeldurchmesser, sondern den Durchmesser der angewendeten Faser des Filtermediums bezogen worden. Dennoch konnte auch bei einer Reihe von weiteren Arbeiten auf diesem Gebiet bereits eine steigende Filtereffizienz mit abnehmender Nanopartikelgröße (für  $1 \text{ nm} < d_{NP} < 100 \text{ nm}$ ) gefunden werden, was aufgrund der gleichen mittleren freien Weglänge mit einer Zunahme der Knudsen-Zahl einhergeht [08 Pre] [08 Wan] [06 Pod] [07 Pui] [11 Bem]. Entsprechend ist bei der hier untersuchten Abscheidung von bereits kolloidal vorliegenden Nanopartikeln an porösen Trägerpartikeln, unter überkritischen Fluidbedingungen eine hohe Depositionseffizienz der Nanopartikel, bei Einsatz geringer Mengen an Kosolvens (z.B. Aceton<sup>147</sup>), Drücken knapp oberhalb des kritischen Punktes (z.B. 80 bar) sowie erhöhten Temperaturen (z.B. 60 °C) zu erwarten<sup>148</sup> (Vergleiche Abb. 65). Der Einsatz überkritischer Fluide zur Deposition von ligandenfreien Nanopartikeln hergestellt mittels Laserablation ist dabei in der Literatur noch nicht behandelt.

<sup>147</sup> mit Molanteilen von Aceton in CO<sub>2</sub> von weniger als 10 mol%

<sup>148</sup> Bei den genannten Bedingungen (10 mol% Aceton, 80 bar und 60 °C) würde die Knudsen-Zahl mit 4 nm großen AuNP  $Kn=0,243$  bzw.  $C_C=1,3$  betragen.

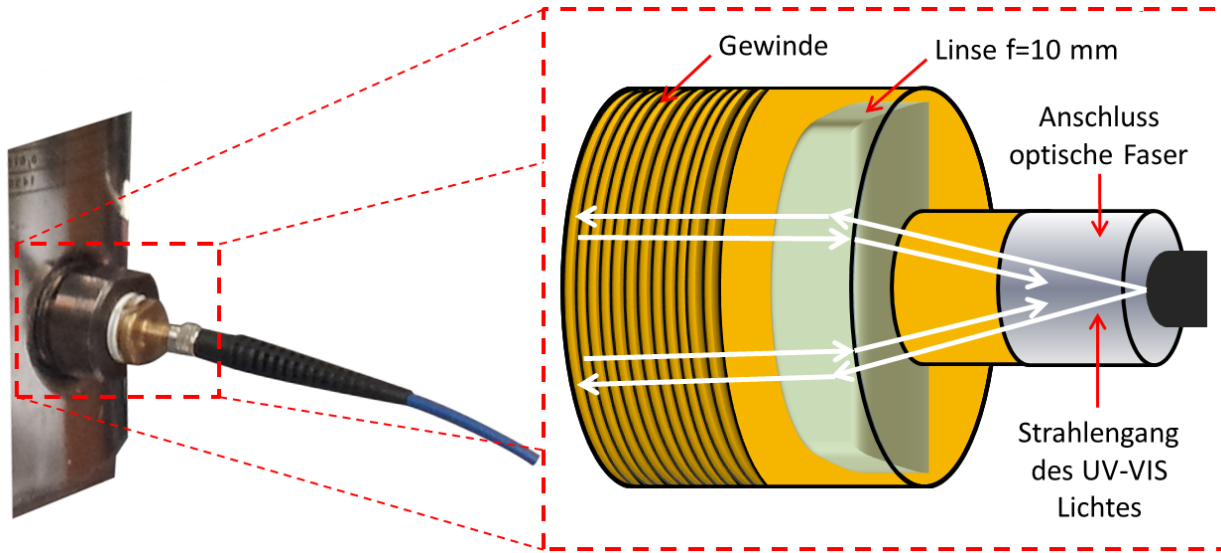
Ergänzung zum Abschnitt 5.2

Abb. 66 Adapter Skizze zum Anschluss der UV-VIS Messung an der Hochdruckzelle

Ergänzung zu Abschnitt 6.1**Streuungs- und Absorptionsverluste beim Strahlendurchgang durch ein AuNP Kolloid**

Als Grundlage der Berechnung dient eine ADC-Messung des produzierten AuNP-Kolloides, welche in Abb. 18 A (Seite 46) dargestellt ist. Es zeigt sich, dass dieses Kolloid aus zwei überlagerten Partikelgrößenverteilungen zusammengesetzt ist, deren Maxima sich im Bereich von 10-11 nm befinden. Entsprechend der Mie-Theorie besitzt jedes AuNP-Partikel einen gegebenen wellenlängen- und größenabhängigen Streuungs- und Absorptionsquerschnitt, welcher allgemein zum Extinktionsquerschnitt  $C_{ext,AuNP}(d_{AuNP})$  auf addiert wird. Die Berechnung von  $C_{ext,AuNP}(d_{AuNP})$  erfolgte mit Hilfe eines veröffentlichten Matlab-Skripts von Baffou et al. [15 Baf]. Um im Folgenden den Extinktionsquerschnitt des gesamten Kolloids zu berechnen wurde dieser mit der auf die Anzahl gewichteten Verteilungsdichte  $\Omega_{AuNP}(d_{AuNP})$  gemäß folgender Gleichung multipliziert:

$$\Theta_{AuNP}(d_{AuNP}) = \Omega_{AuNP}(d_{AuNP}) \cdot C_{ext,AuNP}(d_{AuNP}) \quad \text{Gl. 27}$$

$\Omega_{AuNP}(d_{AuNP})$  ist hierbei aus der in Abb. 18 A gezeigten mittels ADC ermittelten massengewichteten Verteilungsdichtefunktion errechnet worden. Die anschließend über Gleichung 27 errechnete Verteilungsdichtefunktion des Extinktionsquerschnittes ist in Abb. 18 B dargestellt. Hierin sind insbesondere Beiträge von AuNP mit 10 nm Größe, als auch Aggregaten mit hydrodynamischen Durchmessern von über 100 nm zu erkennen (siehe Abb. 18 C und D). Aus der Integration der Dichteverteilung (unter Vernachlässigung des Offsets) kann ein mittlerer Extinktionsquerschnitt von  $1,0958 \cdot 10^{-18} \frac{m^2}{AuNP}$  für das gegebene Kolloid ermittelt werden, was in etwa dem mittleren Extinktionsquerschnitt eines 20 nm großen AuNP entspricht.

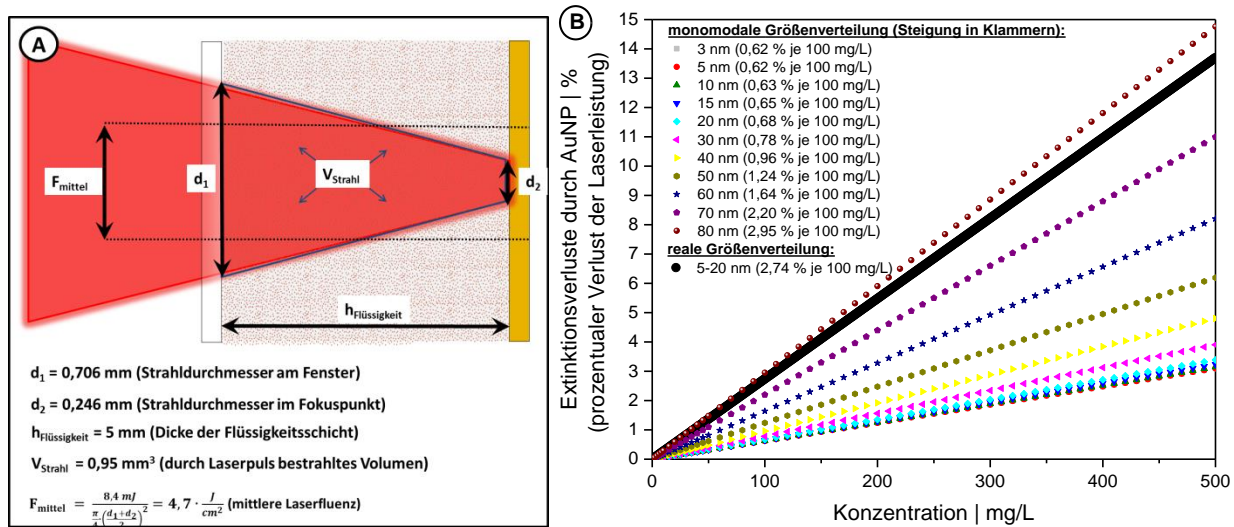


Abb. 67 Berechnung des durch Streuung und Absorption auftretenden Energieverlustes beim Durchgang eines 1064 nm Laserpulses durch ein AuNP Kolloid; A Skizze mit verwendeten Parametern; B: Ergebnis der Berechnung.

Mit Hilfe des mittleren Extinktionsquerschnitts pro Nanopartikel wurde anschließend der relative Energieverlust des Laserpulses beim Durchtritt durch das AuNP-Kolloid in Abhängigkeit von der Konzentration, sowie der Partikelgröße abgeschätzt. Die dabei verwendeten geometrischen Parameter sind in Abb. 67 A zusammengefasst. Das bestrahlte Volumen ( $0,95 \text{ mm}^3$ ) wurde über einen Kegelstumpf berechnet. Da sich die Laserfluenz sowohl durch die Fokussierung als auch durch Absorptions- und Streuungsprozesse in vorangehenden Fluidschichten stetig ändert, wurde entsprechend Abb. 67 A die mittlere Laserfluenz als konservative Abschätzung verwendet. Die Ergebnisse der Abschätzung sind in Abb. 67 B sowohl für die gegebene AuNP Verteilung als auch verschiedene hypothetische monomodale Verteilungsfunktionen unterschiedlicher Partikelgröße zusammengefasst<sup>149</sup>.

Entsprechend der berechneten Ergebnisse wird ein linearer Zusammenhang zwischen Energieverlust und Kolloidkonzentration im Falle gleichbleibender geometrischer Bedingungen (bestrahltes Volumen) beobachtet. Die Steigung (Verlust pro Konzentrationsäquivalent) ist dabei entsprechend von der Partikelgröße abhängig und steigt mit dieser an. Im Falle des in Abb. 18 A real vorliegenden AuNP-Kolloides beträgt der prozentuale Energieverlust eines Laserpulses mit einer Wellenlänge von 1064 nm ca. 2,74 % pro 100 mg/L. Folglich wird direkt deutlich, dass im Falle eines geringen Volumenstroms und hoher Kolloidkonzentration die Produktivität durch die vorliegende Kolloidkonzentration limitiert wird.

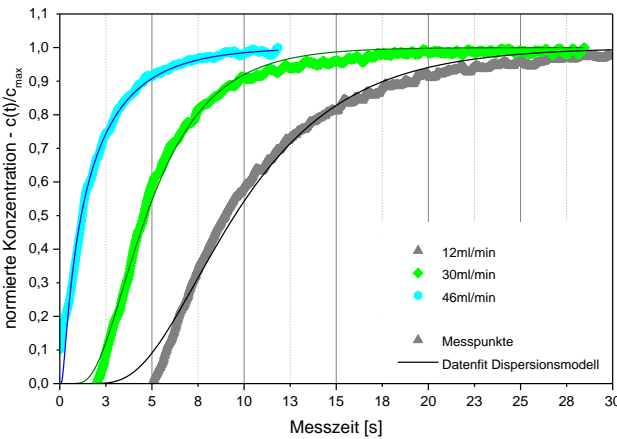
<sup>149</sup> Der mittlere Extinktionsquerschnitt betrug im Falle der monomodalen Partikel nicht  $1,0664 \cdot 10^{-19} \frac{\text{m}^2}{\text{AuNP}}$  sondern wurde abhängig von der Partikelgröße über das angegebene Verfahren neu berechnet.

### Verweilzeitverteilung und Bodensteinzahl

Die ideale Verweilzeit  $\tau_0$  kann mit folgender Gleichung basierend auf dem vorliegenden Volumenstrom  $\dot{V}$  und dem Kammervolumen  $V_K = 0,472 \text{ ml}$  berechnet werden:

$$\tau_0 = \frac{V_K}{\dot{V}} \quad \text{Gl. 28}$$

Die Ermittlung der Bodensteinzahl erfolgte anhand von gemessenen Verweilzeitverteilungen, welche als Stufenmarkierung (Summenfunktionen) mittel UV-VIS-Spektroskopie gemessen und durch eine aus dem Dispersionsmodell stammende Modellfunktion gefittet wurde. Ein Beispiel für die Güte des Fits ist in Abb. 68 gezeigt.



**Abb. 68** Beispiel für die gemessenen Verweilzeit-Summenverteilungen und deren Fit durch das Dispersionsmodell gemäß Gleichung 29 für drei unterschiedliche Volumenströme, gemessen für das Kammerdesign 3

Für das verwendete Dispersionsmodell wird gemäß Emig und Klemm [05 Emi] angenommen, dass die Strömung als Pfropfenströmung behandelt werden kann, welcher eine axiale Diffusion parallel zum Strömungsvektor aufgeprägt ist. Diese axiale Diffusion umfasst die Gesamtheit aller vorherrschenden Turbulenzphänomene, Diffusionsprozesse und weiterer Abweichungen der Strömungsgeschwindigkeit vom Mittelwert  $\bar{w}$ . Darauf aufbauend wird eine inhomogene Differentialgleichung zweiter Ordnung konstruiert, welche den axialen Diffusionskoeffizienten  $D_{ax}$ , sowie die mittlere zugrunde liegenden Strömungsgeschwindigkeit  $\bar{w}$  der Pfropfenströmung beinhaltet. Unter Beachtung der Systemgrenzen, wird als Lösung der Differentialgleichung Gleichung 29 erhalten. Diese dient als Grundlage zur Anpassung der in Abb. 68 beispielhaft gezeigten Verweilzeitsummenfunktionen und damit zur Bestimmung der Bodensteinzahl  $Bo$  sowie der realistisch vorliegenden mittleren Verweilzeit  $\tau_r$ .

$$\frac{c(t)}{c_{max}} = \frac{1}{2} \cdot \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{\sqrt{Bo}}{2} \cdot \frac{1 - t/\tau_r}{\sqrt{t/\tau_r}} \right) \right) \quad \text{Gl. 29}$$

Abschließen kann aus der Bodensteinzahl der axiale Diffusionskoeffizient gemäß Gleichung 30 ermittelt werden.

$$Bo = \frac{\bar{w} \cdot L}{D_{ax}} \quad \text{Gl. 30}$$

Die charakteristische Länge  $L$  und Anströmfläche  $A_{an}$  (zur Berechnung von  $\bar{w} = \frac{\dot{V}}{A_{an}}$ ), welche zur Berechnung von  $D_{ax}$  zugrunde gelegt wurden, sind in Tab. 11 zusammengefasst. Der Faktor  $\sqrt{2}$  beim Kammerdesign 2 wurde eingeführt, um die kreisförmige Geometrie zu berücksichtigen und beschreibt damit die Kantenlänge eines Quadrates, welches den Kreis genau ausfüllt.

Tab. 11 Übersicht über die zur Berechnung des axialen Diffusionskoeffizienten relevanten geometrischen Kenngrößen.

	Breite $b$ [mm]	Dicke $d$ [mm]	$L$ [mm]	$A_{an} = L \cdot d$ [mm]
Kammerdesign 1	5	5	5	25
Kammerdesign 2	12	5	$\frac{12}{\sqrt{2}}$	$\frac{60}{\sqrt{2}}$
Kammerdesign 3	5	5	5	25

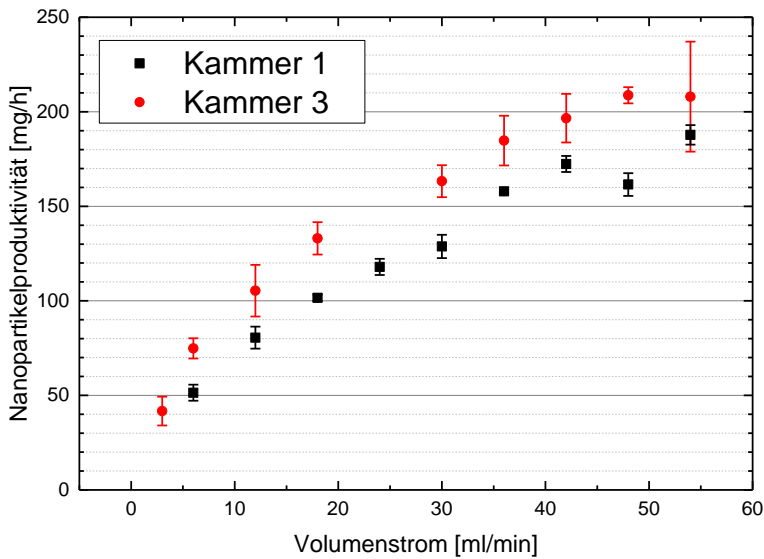
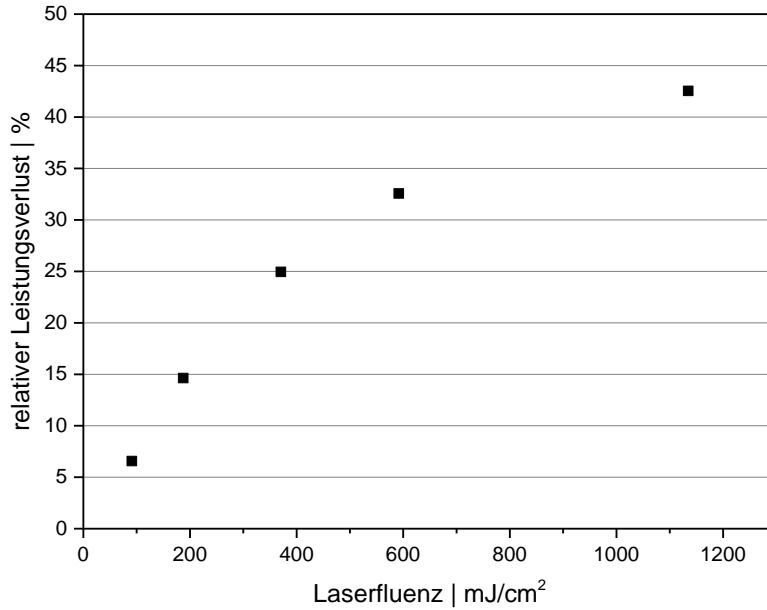


Abb. 69 Nanopartikelproduktivität bei der Ablation eines Nickeltargets mittels Rofin-Sinar Nd:YAG-Laser bei 6,5 mJ, 10 ns Pulsen und 1064 nm Laserwellenlänge als Vergleich der Kammerdesigns 1 und 3. Die Messdaten wurden von Sebastian Kohnsowski aufgenommen und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.

**Ergänzung zu Abschnitt 6.2.1**

**Abb. 70** Leistungsverlust bei Verkleinerung des Strahldurchmessers im Zuge von Reflexion des Laserstrahls am unbeschichteten Deckglas der Fragmentierungskammer (Ausgangsleistung  $P_0 = 49,6 \text{ W}$ ).

**Auswertung von Partikelgrößenverteilungen mittels mathematischer Peak-Trennung**

Die gemessenen Partikelgrößenverteilungen entsprachen in allen Fällen logarithmischen Normalverteilungen. Für die aus der Laserablation resultierenden Nanopartikelverteilungen werden üblicherweise Bi-modale Verteilungsfunktionen beobachtet. Diese können dabei z.B. aus unterschiedlichen Fluenzregimen während der Laserablation resultieren, welche z.B. im Falle einer lateralen, gaußformigen Intensitätsverteilung des Laserstrahls vorherrschen. Überlappen beide Partikelfraktion, können diese durch Peak-Teilung mathematisch getrennt werden. Hierzu wird die gemessene, auf die Gesamtmasse normierte Partikelverteilung (Integral = 1) gemäß Gleichung 31 durch zwei additiv überlagerte logarithmische Normalverteilung angenähert.

$$f(d) = y_0 + \frac{A_1}{\sqrt{2 \cdot \pi} \cdot B_1 \cdot d} \cdot e^{-\left(\frac{\ln\left(\frac{d}{d_1}\right)^2}{2 \cdot B_1^2}\right)} + \frac{A_2}{\sqrt{2 \cdot \pi} \cdot B_2 \cdot d} \cdot e^{-\left(\frac{\ln\left(\frac{d}{d_2}\right)^2}{2 \cdot B_2^2}\right)} \quad \text{Gl. 31}$$

Darin sind  $A_1$  und  $A_2$  die Amplituden;  $B_1$  und  $B_2$  die Breite, sowie  $d_1$  und  $d_2$  der Lageparameter von Fraktion 1 bzw. 2. Ein Beispiel für eine solche Anpassung ist in Abb. 71 gezeigt.

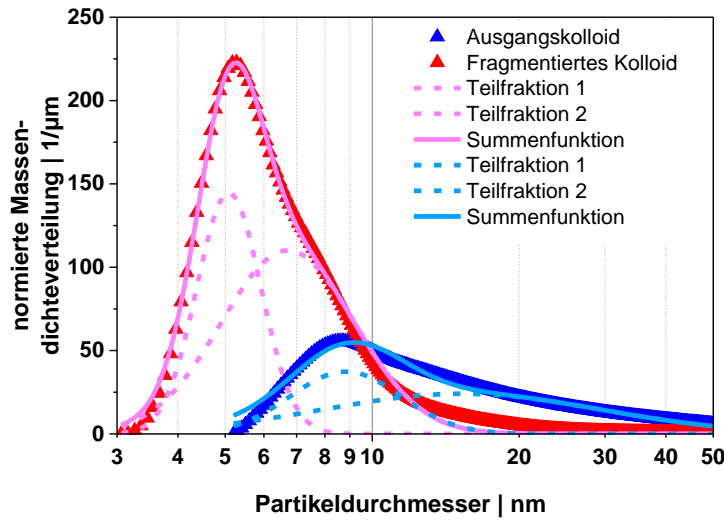


Abb. 71 Aufteilung der Einzelanteile der gemessenen Partikelgrößenverteilung durch mathematische Peak-Trennung

Aus dem Lageparametern  $d_i$  sowie der Breite  $B_i$  kann dann die mittlere Partikelgröße der Fraktion als Erwartungswert einer logarithmischen Normalverteilung  $x_{E,i}$  ermittelt werden:

$$d_{E,i} = d_i \cdot e^{0,5 \cdot B_i^2} \quad \text{Gl. 32}$$

Der mittlere, gewichtete Erwartungswert aus beiden Fraktionen ergibt sich wiederum durch Wichtung der einzelnen Erwartungswerte über das Peakintegral des Einzelanteils  $I_i$  gemäß:

$$\bar{d} = d_{E,1} \cdot \frac{I_1}{I_1 + I_2} + d_{E,2} \cdot \frac{I_2}{I_1 + I_2} \quad \text{Gl. 33}$$

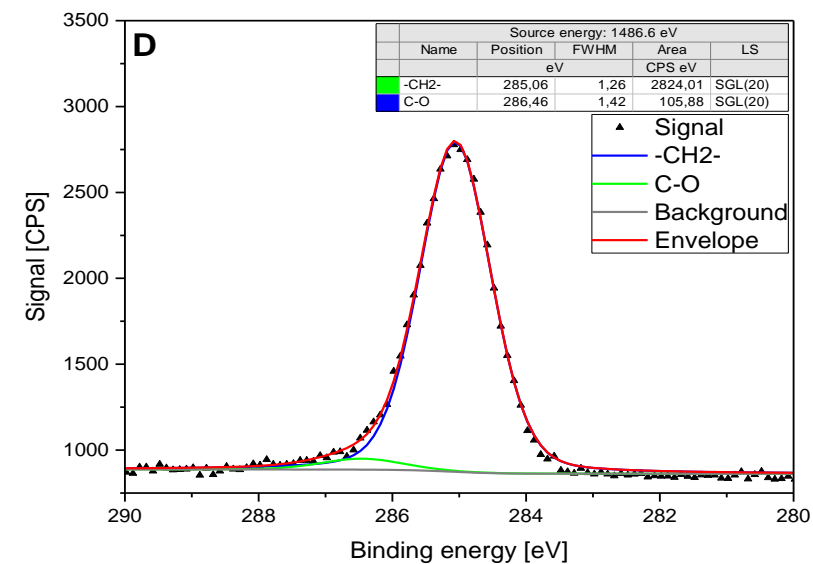
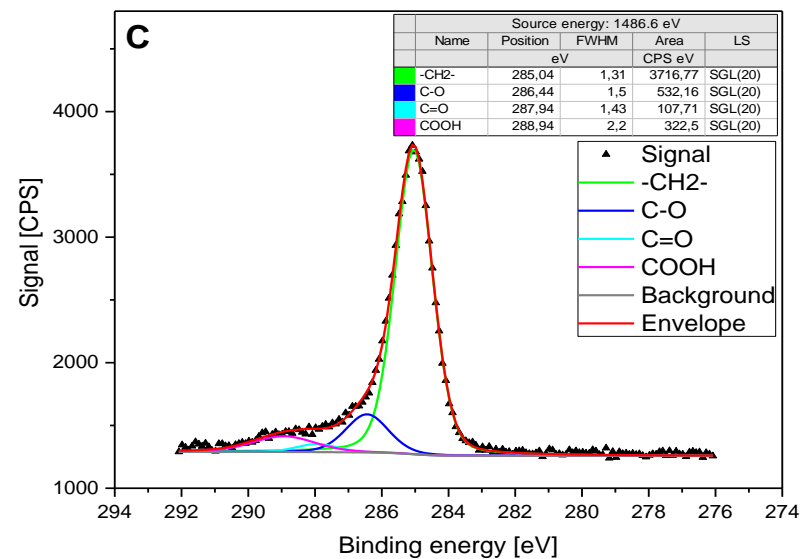
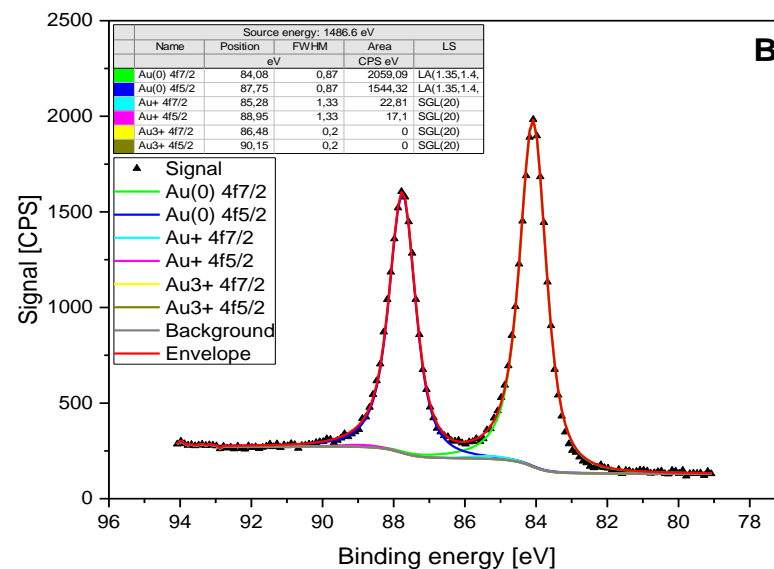
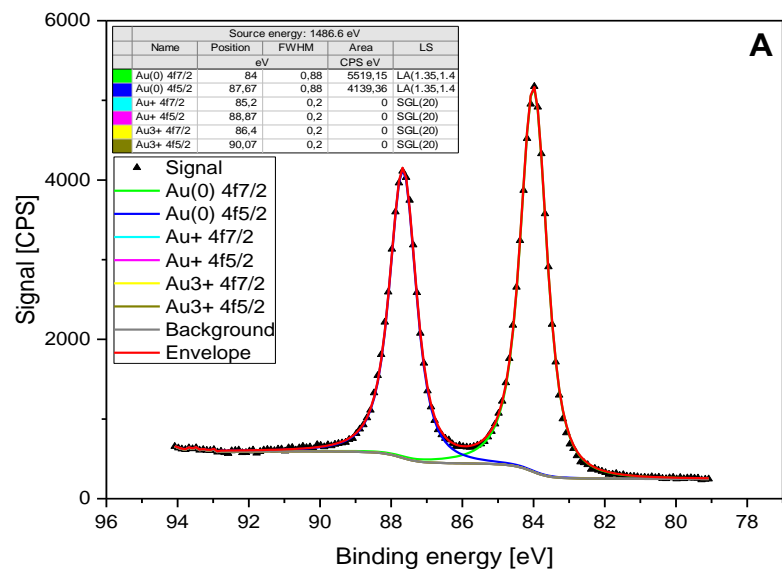
Eine weitere wichtige Kenngröße zur Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung ist der Poly-Partikel-Index (PDI). Dieser ist durch folgende Definition gegeben:

$$PDI = \frac{\text{Var}(f(d))}{(d_{E,i})^2} = e^{(B_i^2)} \cdot (e^{(B_i^2)} - 1) \quad \text{Gl. 34}$$

Wobei  $\text{Var}(f(d))$  die Varianz der logarithmischen Normalverteilung beschreibt. Diese ist über  $\text{Var}(f(d)) = (d_{E,i})^2 \cdot e^{(B_i^2)} \cdot (e^{(B_i^2)} - 1)$  gegeben womit sich Gleichung 34 weiter vereinfachen lässt. Ein Kolloid gilt als Monomodal, sobald der PDI einen Wert unterhalb von 0,3 annimmt [DIN 13321].



## XPS Ergebnisse vor und nach der Fragmentierung



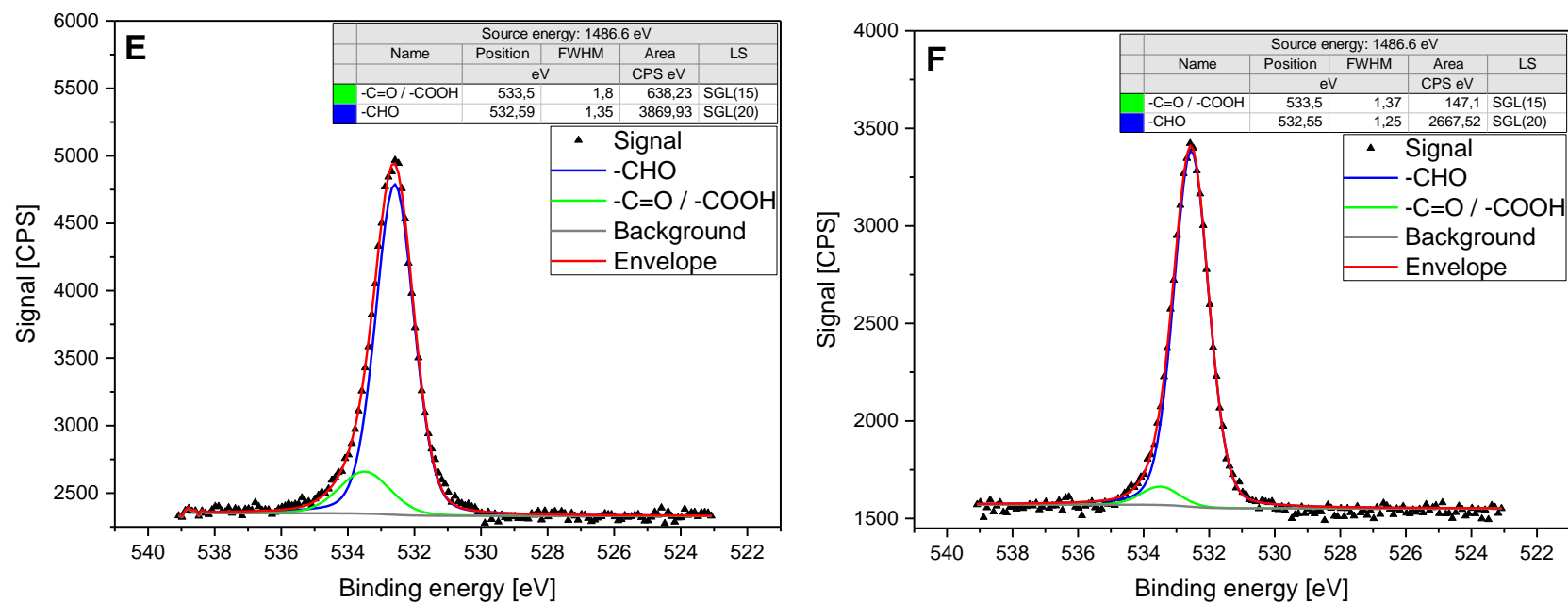


Abb. 72 XPS Ergebnisse eines AuNP Kolloids hergestellt durch PLAL in Aceton vor bzw. nach der Laserfragmentierung. Gezeigt sind die Spektren vor der Fragmentierung für das A: Au-4f Signal; C: C-1s Signal; E: O-1s Signal. Die Spektren nach der Fragmentierung sind zusammengefasst als: B: Au-4f Signal; D: C-1s Signal; F: O-1s Signal

### Vorgehen bei der Simulation des Fragmentierungsprozesses

In den bisherigen Betrachtungen wurde die Fragmentierung ausschließlich für eine Partikelkonzentration von 170 µg/mL durchgeführt. Bei dieser Konzentration und der Kammerdicke von 7mm kann entsprechend dem berühmten Satz von Lambert-Beer, ein signifikanter Fluenzgradient erwartet werden, was mit einer inhomogenen Bestrahlung des Kolloides entlang des Laserstrahls einhergeht. Bei reduzierter Partikelkonzentration und / oder Kammerdicke kann damit eine homogenere und effektivere Bestrahlung des Kolloides vermutet werden. Entsprechend ist unter diesen Bedingungen eine geringere Anzahl an notwendigen Laserpulsen bzw. eine erhöhte Fragmentierungseffizienz zu erwarten.

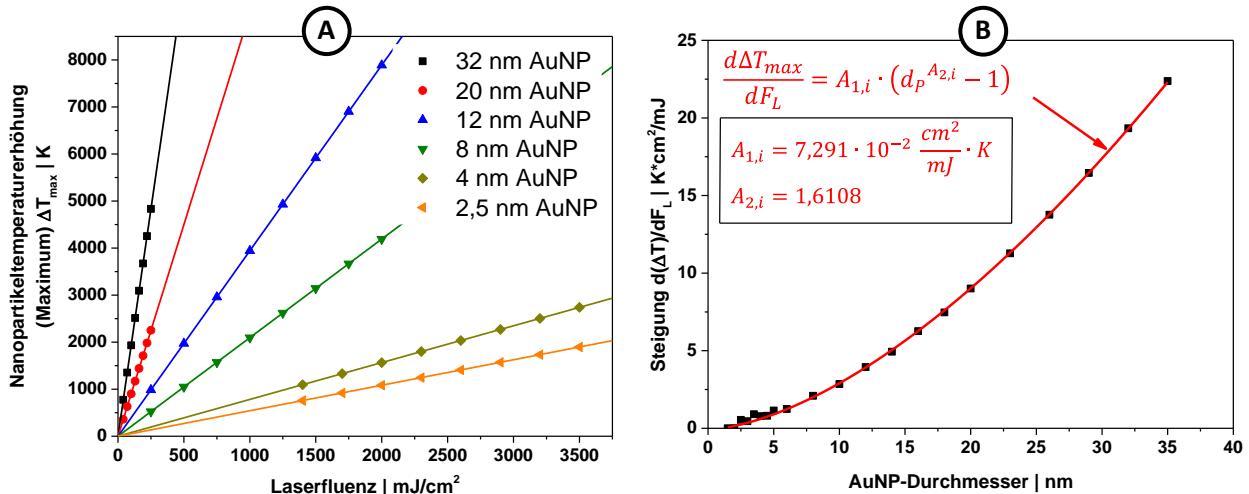


Abb. 73 Auszug aus den Ergebnissen zur Simulation der maximalen Temperaturerhöhung der AuNP (bezogen auf 23 °C) für A: verschiedene Laserfluenzen bei 532 nm; B: AuNP-Partikelgrößen.

Um diesen Sachverhalt näher zu beleuchten wurde der Fragmentierungsprozess umfassend, in starker Anlehnung an die praktische Durchführung, modelliert. Als Basis diente ein von Baffou et al. veröffentlichtes Matlab Skript, welches ursprünglich zur Klärung der Blasenentstehung um Goldnanopartikel während der resonanten Laserbestrahlung entwickelt wurde [15 Baf]. Darin werden sowohl der Absorptions- als auch der Streuungsquerschnitt der Nanopartikel für verschiedene Wellenlängen entsprechend der Mie-Theorie berechnet, um anschließend bei bekannter Fluenz des Lasers, die zeitliche Änderung der Nanopartikel- und Fluidtemperatur zu berücksichtigen. Die Berechnung erfolgt unter Berücksichtigung des Wärmeübergangs zwischen Fluid und Nanopartikel. Nähere Details können der Veröffentlichung (Baffou 15) entnommen werden. Mit diesem ersten Modellansatz konnten die für verschiedene Fluenzen und Partikelgrößen, maximal erreichten Fluid- und Nanopartikeltemperaturänderungen, für die Wellenlänge von 532nm simuliert werden. Die gewählten Simulationsparameter (Wellenlänge, Pulsdauer, Fluenz und Laserleistung) entsprechen den im experimentellen Teil angewendeten Laserparametern.

Die Ergebnisse der Simulation, welche mit Hilfe des Matlab-Skripts erhalten worden, sind in Abb. 73 A auszugsweise dargestellt. Die maximale Temperaturerhöhung konnte durch lineare Funktionen wie in Abb. 73 A gezeigt, angepasst werden, wobei der Achsenabschnitt gleich Null gesetzt wurde. Die Dargestellten Temperaturerhöhungen beziehen sich dabei auf Umgebungstemperatur. Die Steigungen der linearen Funktionen ändern sich mit dem AuNP Partikeldurchmesser.

$$\Delta T_{max}^i = F \cdot A_{1,i} \cdot (d_p^{A_{2,i}} - 1)$$

Gl. 35

Entsprechend Abb. 73 B können die Anstiege durch eine Potenzfunktion genähert werden, womit eine empirische Funktion in Anlehnung an Gleichung 35 für die AuNP sowie die Wasserphase im Kontakt mit dem AuNP ermittelt werden konnte. Mit Hilfe der daraus bestimmten Parameter, gezeigt in Tab. 12 ergibt sich für beide Systeme ein Modell zu Berechnung des maximalen Temperaturanstiegs in Abhängigkeit von Fluenz und Partikeldurchmesser.

**Tab. 12** Parameter zur Abschätzung der maximalen Partikelkern- bzw. Wassertemperatur bei verschiedenen Laserfluenzen und Partikelgrößen unter Verwendung von Gleichung 35. Die Parameter sind dabei für das System Gold/Wasser mit einer Laserwellenlänge von 532nm ermittelt worden.

	$A_{1,i}$ [K/(mJ/cm <sup>2</sup> )]	$A_{2,i}$ [1]
i=AuNP	7,29E-02	1,61
i=Wasser	1,68E-02	1,96

Mit dieser Vereinfachung konnte die kontinuierlichen Fragmentierung modelliert werden, um damit die potentiellen Schwachstellen des aktuell verwendeten Systems aufdecken zu können. Ziel der Simulation ist es den Einfluss der Konzentration (Bereich:  $1 \frac{mg}{l} - 170 \frac{mg}{l}$ ) und der Strömungsbedingungen auf die Fragmentierungseffizienz  $\eta_{frag}$  vorhersagen und beurteilen zu können. Als Fragmentierungseffizienz  $\eta_{frag}$  wird das Verhältnis der zur Fragmentierung aufgewendeten Energie  $Q_{frag}$  und der je Puls absorbierten Energie  $Q_{abs}$  ( $\eta_{frag} = \frac{Q_{frag}}{Q_{abs}}$ ) definiert. Zusätzlich kann mit der Berechnung die Änderung der Partikelgrößenverteilung abgeschätzt werden. Diese wird im Folgenden durch die spezifische Nanopartikeloberfläche als zusätzliche zu maximierende Kenngröße für eine effiziente Fragmentierung zusammengefasst. In Vorbereitung auf die Simulation wird die zu fragmentierenden Partikelgrößenverteilung in 416 Teilintervalle (von 85nm bis 2nm | Intervallbreite 0,2nm) aufgeteilt. Zusätzlich wird das Kammervolumen, welches vom Laserpuls bestrahlt werden soll, entlang der Weglänge des Laserstrahls in 351 Teilvolumina (Strahlweglänge = 7mm | Intervallbreite 0,02mm) aufgeteilt (siehe Abb. 28). Aus der Partikelgrößenverteilung, der Partikelkonzentration und dem gesamten Strahlvolumen wird nun die Gesamtanzahl an Nanopartikeln je Partikelfraktion berechnet und anschließend homogen auf jedes Teilvolumen verteilt. Am Ende dieses Vorgangs sind alle Nanopartikel quasi homogen auf das gesamte zu bestrahlende Volumen aufgeteilt worden.

Durch Gleichung 36 kann die Gesamte, im ersten Teilvolumen  $d_i$  vom Partikelensemble der Größe  $x_i$  absorbierte und gestreute Laserenergie  $Q_{Ext}^{gesamt}(x_i, d_i)$  berechnet werden.

$$Q_{Ext}^{gesamt}(x_j, d_i) = \int_{2nm}^{85nm} \frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{dx} \cdot c \cdot F_L(d_i) \cdot [\sigma_{Abs}(x_j) + \sigma_{Abs}(x_j)] \cdot dx_j \quad \text{Gl. 36}$$

Mit der Annahme, dass die gesamte durch das Partikelensemble im Teilvolumen  $d_i$  absorbierte und gestreute Energie  $Q_{Ext}^{gesamt}(d_i) = \sum_{j=1}^K Q_{Ext}^{gesamt}(x_j, d_i)$  für die Bestrahlung des darauf folgenden Volumenelementes nicht mehr zur Verfügung steht, vermindert sich die Fluenz entlang des Strahlweges durch das Kolloid um diesen Betrag (Gleichung 37).

$$F_L(d_{i+1}) = F_{L,0} - \frac{1}{A_{Strahl}} \cdot \sum_{i=0}^N Q_{Ext}^{gesamt}(d_i) \quad \text{Gl.} \quad 37$$

Der Sachverhalt ist anschaulich in Abb. 28 (oben, rechts) skizziert. Um zusätzlich dazu die Fragmentierungseffizienz abschätzen zu können, wurde neben der gesamten Extinktion (Summe aus Absorption und Streuung vgl. Gleichung 36) auch die im Teilvolumen  $d_i$  von allen Partikeln der Größe  $x_j$  absorbierte Energie berechnet. Dieser ergibt sich dabei aus folgender Gleichung:

$$Q_{Abs}(x_j, d_i) = \sum_{i=1}^N \left( \int_{4nm}^{100nm} \frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{dx} \cdot c \cdot F_L(d_i) \cdot \sigma_{Abs}(x_j) \cdot dx_j \right) \quad \text{Gl.} \quad 38$$

Mit der Einführung einer Fragmentierungsbedingung auf Basis des von Koda postulierten und von vielen Autoren aufgegriffenen Heating-Melting-Evaporation Mechanismus [99 Kod] ist es möglich die absorbierte Energie zu bewerten. Gemäß Gleichung 39 und dem Heating-Melting-Evaporation Mechanismus findet die Fragmentierung immer genau dann statt, wenn die Nanopartikeltemperatur die Siedetemperatur von Gold (Bulk) überschreitet.

$$\text{Fragmentierung wenn: } T_{max}^{AuNP} - T_{Au,Siede} \geq 0 \text{ K} \quad \text{Gl.} \quad 39$$

Entsprechend, wird die vom Partikel der Größe  $x_j$  im Teilvolumen  $d_i$  absorbierte Energie  $Q_{Abs}(x_j, d_i)$ , genau dann zur Fragmentierungsenergie  $Q_{frag}$  hinzugerechnet, wenn diese Bedingung erreicht wurde. Zusätzlich dazu wird die gesamte absorbierte Energie unabhängig von Gleichung 39 in  $Q_{Abs}$  dokumentiert. Aus dem Verhältnis von  $Q_{frag}/Q_{Abs}$  errechnet sich die Fragmentierungseffizienz  $\eta_{frag}$ .

Um nun den Einfluss einer Serie von Pulsen zu berechnen muss der zuvor genannte Mechanismus zusätzlich um eine Partikelgrößenänderung ergänzt werden. Eine Änderung der Partikelgröße findet dabei nur unter der Bedingung statt, dass das Fragmentierungskriterium erfüllt wurde. Die Größenreduktion des Nanopartikels kann aus der Temperaturdifferenz  $T_0 + \Delta T_{max}^{AuNP} - T_{Au,Siede}$  gemäß Gleichung 40 abgeschätzt werden.

$$\Delta x = \left( \frac{(T_0 + \Delta T_{max}^{AuNP} - T_{Au,Siede}) \cdot \zeta_{Au} \cdot x_j^3}{H_{verd}} \right)^{1/3} \quad \text{Gl.} \quad 40$$

Alle Partikel dieser Größenfraktion werden damit im Rahmen der Fragmentierung der um  $\Delta x$  kleineren Fraktion zu geschrieben. Neben diesen zurückbleibenden Verkleinerten Nanopartikeln kommt es durch Nukleation des verdampften Materials zusätzlich zur Entstehung einer zweiten Partikelfraktion, welche typischerweise kleiner als die zurückbleibenden Partikel ausfällt. Diese zweite Fraktion wurde in allen Fragmentierungsexperimenten gefunden und sowohl mittels ADC aus der in fünf Versuchen sowie aus von direkt nach der Fragmentierung geträgerten AuNP im TEM in 3 Versuchen ermittelten logarithmischen Anzahlverteilung bestimmt. Die Ergebnisse sowie deren Mittelwert sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

**Tab. 13** Übersicht über die im TEM und ADC ermittelte zweite kleinere Peakfraktion und deren Mittelwert zur Abschätzung der Partikelgröße der aus dem verdampften Materialanteil nukleirenden AuNP

		ADC	TEM	Mittel
$x_c$	[nm]	4,23	4,21	4,22
$\omega$	[1]	0,21	0,41	0,31

Im Rahmen der Simulation kann damit für alle Partikelgrößenfraktion  $j$  in einem Flüssigkeitsvolumenintervall  $i$  die Teilmasse an verdampftem Material eines Partikels aus  $\Delta x$  ermittelt werden. Anschließend wird mit Hilfe der normierten Anzahlverteilungsdichte der nukleirenden Partikelfraktion aus Tab. 13 (nach Umrechnung in eine normierte Massendichte) durch Multiplikation dieser mit der verdampften Masse in einen neuen Anteil an fragmentierten AuNP umgerechnet. Dieser wird entsprechend zur Partikelgrößenverteilung in dem betrachteten Volumenelement  $i$  dazu addiert, während wie bereits erwähnt die aus Teilverdampfung zurückbleibenden Partikel der neuen um  $\Delta x$  verkleinerten Partikelfraktion zugeschrieben werden. Anschließend wird das folgende Volumenelement  $i+1$  betrachtet, wobei hier der gesamte Vorgang (wie oben ebenfalls schon angedeutet) mit der gemäß Gleichung 37 verminderten Laserenergie weiter berechnet wird. Mit der in jedem Volumenelement berechnete Partikelgrößenverteilung konnten anschließend unterschiedliche Vermischungsgrade betrachtet werden. Im Falle der vollständigen Segregation wurde jedes Volumenelement unverändert (siehe Abb. 29 B) im Array belassen und die Berechnung der Fragmentierung durch die weiteren vorgesehenen Folge-Laserpulse eingeleitet. Bei vollständiger Rückvermischung wurden hingegen alle Volumenelemente zwischen zwei Laserpulsen gemittelt und das Array mit der vollkommen neu vermischten Partikelgrößenverteilung befüllt (Abb. 29 A), bevor der Fragmentierungseffekt für die Folgepulse berechnet wurde. Bei Zwischenzuständen erfolgte die zuvor genannte Rückvermischung nur innerhalb einer definierte Zahl an Volumenelementen (z.B. im Falle 30% Rückvermischung über  $0,3 \cdot 351 = 105$  Intervalle), wobei hier Überlappungen von Volumenelementen durch entsprechende Normierung auf die Intervallbreite berücksichtigt worden, um eine Überladung zu vermeiden. Dabei fand in jedem Schritt eine Kontrolle und Korrektur (im Falle der Überschreitung) der Gesamtpartikelmasse statt, um eine numerische Generierung zusätzlicher AuNP Masse zu vermeiden. Die berechneten Partikelgrößenverteilungen wurden abschließend nach jedem Puls über alle Volumenelemente gemittelt, und für jeden Puls bei vorgegebener Fluenz sowie AuNP Konzentration und Segregationsgrad ausgegeben. Hieraus konnte abschließend aus jeder Größenverteilung die spezifische Oberfläche berechnet werden.

### Ergänzung zu Modellierungsergebnissen – Fragmentierungseffizienz

Das Modell liefert neben der Änderung der Partikelgrößenverteilung mit jedem Puls entlang des Fluenzgradienten ebenfalls die Energieeffizienz der Fragmentierung. Diese Effizienz ist definiert als:

$$\eta_{frag} = \left( \frac{Q_{frag}}{Q_{Abs}} \right)_{Puls} \quad \text{Gl. 41}$$

$Q_{Abs}$  repräsentiert hierbei die von den Nanopartikeln absorbierte Energie, während  $Q_{frag}$  den Anteil von  $Q_{Abs}$  darstellt, welcher tatsächlich gemäß dem Fragmentierungskriterium in Gleichung 39 zur Nanopartikelfragmentierung führt. Die Differenz aus  $Q_{Abs} - Q_{frag}$  entspricht damit der Restenergie aller Nanopartikel, welche durch den Laser keine Größenänderung erfahren, sondern sich dadurch bis zu einer Temperatur unterhalb der Verdampfungstemperatur (hier von Gold) aufheizen. Dieser Effekt ist für Nanosekunden-Laserpulse besonders bei Partikeln kleiner 15 nm aufgrund der steigenden spezifischen Oberfläche bei gleichzeitig abnehmendem Absorptionsquerschnitt dominant. Die Änderung von  $\eta_{frag}$  wurde mit dem Modell für unterschiedliche Partikelkonzentrationen simuliert und in Abb. 74 A für unterschiedliche Konzentrationen, nach dem ersten Puls zusammengefasst. Als Ausgangskolloid wurde dabei die in Abb. 30 (auf Seite 74) gezeigte Partikelgrößenverteilung der AuNP berücksichtigt.

Aufgrund des berücksichtigten Fluenzgradient, geht aus Abb. 74 A klar hervor, dass die Fragmentierung besonders bei geringer Nanopartikelkonzentrationen und hohen Fluenzen besonders effektiv abläuft. Dabei wurde in Abb. 74 A nur ein einzelner Laserpuls und keine Kaskade an Pulsen berücksichtigt. Durch die Abnahme des Fluenzgradienten entlang der Kammerdicke, werden im Falle geringer Partikelkonzentrationen unterhalb von 50 µg/mL, sowie bei hoher Laserfluenz (1100 mJ/cm<sup>2</sup>) für den ersten Puls Effizienzen von mehr als 70 % erreicht. Wie in Abb. 74 B gezeigt, sinkt diese mit ansteigender Zahl an Pulsen im Zuge der abnehmenden Nanopartikelgröße rapide. Die darin gezeigten Daten nehmen bereits den idealen Fall der vollständigen Rückvermischung (Vergleiche Abb. 29 auf Seite 73) an und sind damit als optimaler Fall zu betrachten. Für eine unvollständige Rückvermischung bis hin zur vollständigen Segregation ist dieser Abfall noch gravierender, wobei im Falle vollständiger Segregation bereits nach einem Puls fast keine Änderung mehr auftritt, da vom Laser abgewandte NP nur mit sehr geringer Effizienz fragmentiert werden.

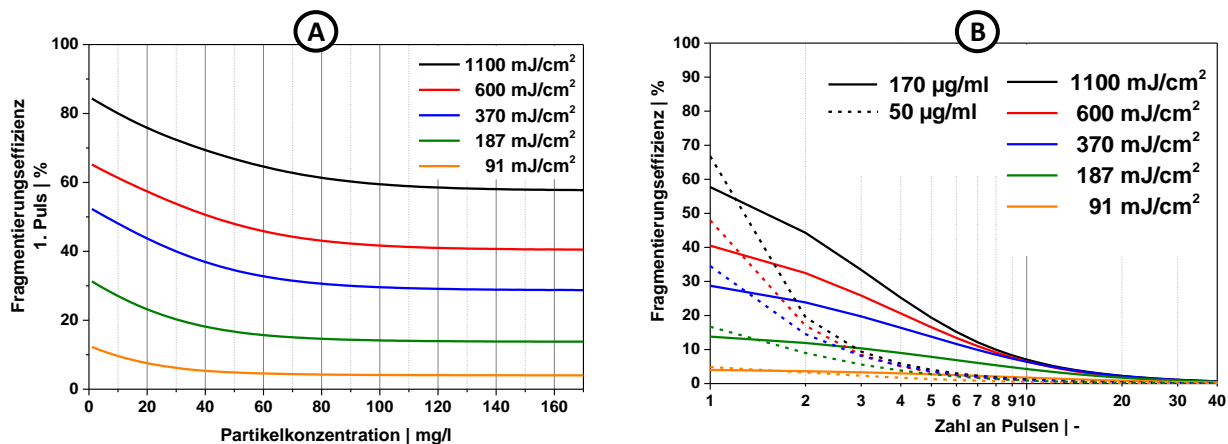


Abb. 74 Simulierte Änderung der Fragmentierungseffizienz im Grenzfall von vollständiger Rückvermischung (Best Case), dargestellt für verschiedene: A: Partikelkonzentrationen beim ersten Laserpuls und B: Zahl an Laserpulsen.

Im Zuge der Simulation wurde ebenfalls der Einfluss der Pulsdauer betrachtet und die Berechnungen ebenfalls bei einer Pulsdauer von 4 ns durchgeführt. In Abb. 75 ist die relative Änderung des zur Fragmentierung verwendeten Energieanteils für verschiedene Fluenzen und Partikelkonzentrationen nach dem ersten Puls gezeigt. Man erkennt, dass die Reduktion der Pulsdauer von 7 ns auf 4 ns insbesondere für die Fragmentierungsprozesse bei hoher Partikelkonzentration bzw. geringer Laserfluenz eine signifikante Erhöhung der zur Fragmentierung verwendeten Anteils der eingestrahnten Energie bewirkt. Die Laserleistung war in der betrachteten Simulation für beide Fälle gleich.

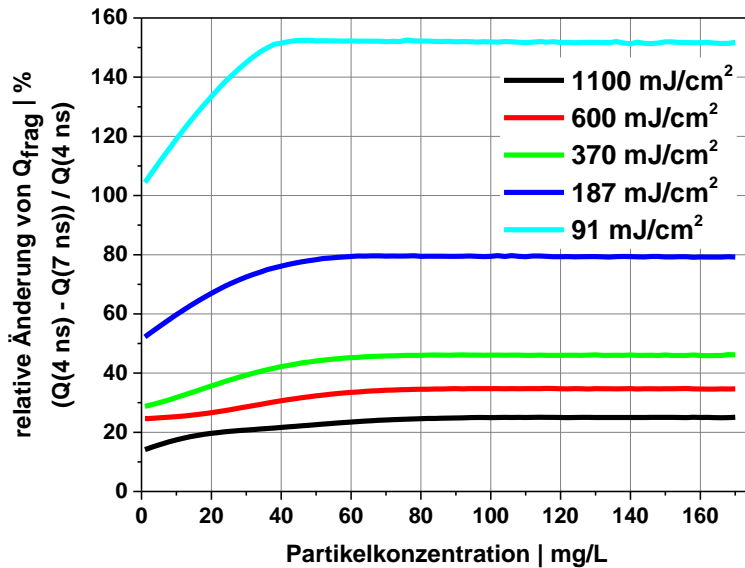


Abb. 75 relative Änderung des zur Fragmentierung aufgewendeten Energieanteils (gleicher Gesamtenergieeintrag) nach dem ersten Puls im Vergleich zwischen 4 ns und 7 ns Pulsen. Die Berechnung erfolgte als  $\frac{Q_{frag}(4\text{ ns}) - Q_{frag}(7\text{ ns})}{Q_{frag}(4\text{ ns})} \cdot 100\%$ .

Dementsprechend ist insbesondere für 4 ns Pulse eine signifikante Erhöhung des Partikeldurchsatzes unter Berücksichtigung des verwendeten 95 % Kriteriums zu erwarten. Das Kriterium beschreibt dabei, wie viele Pulse notwendig sind, damit 95% der bei gegebener Fluenz, maximal möglichen spezifischen Oberfläche, erreicht worden sind. Die Änderung der maximal möglichen spezifischen Partikeloberfläche bzw. minimal erreichbare Partikelgröße bei verschiedenen Fluenzen ist in Abb. 76 für 4 ns bzw. 7 ns Pulse zusammengefasst. Es zeigt sich darin, dass die Fragmentierung bei 4 ns eine erneute signifikante Steigerung der maximalen spezifischen Partikeloberfläche nach der Fragmentierung ermöglicht. Die minimale Partikelgröße könnte bei 4 ns Pulsen und gleichbleibender Pulsenergie bis auf 5 nm gesenkt werden. Vergleicht man den Effekt der Fluenerhöhung mit dem der Pulsdauerverringerung (eingezeichnete Pfeile) ist klar zu erkennen, dass die Reduktion der Pulsdauer um 75 %  $\left(\frac{7\text{ ns}}{4\text{ ns}} - 1\right)$  im Vergleich zur Erhöhung der Fluenz um 83 %  $\left(\frac{1100\text{ mJ/cm}^2}{600\text{ mJ/cm}^2} - 1\right)$  zu einem überproportionalen Anstieg der maximal erreichbaren spez. Oberfläche führt. Entsprechend sollte bei der Auswahl der Laserparameter, die Wahl immer auf den Parametersatz mit minimaler Pulsdauer fallen, insofern die Fluenz dabei nicht überproportional reduziert wird (überproportional wäre z.B. der Fall wenn die Halbierung der Pulsdauer eine Viertelung der Fluenz bedeutet).



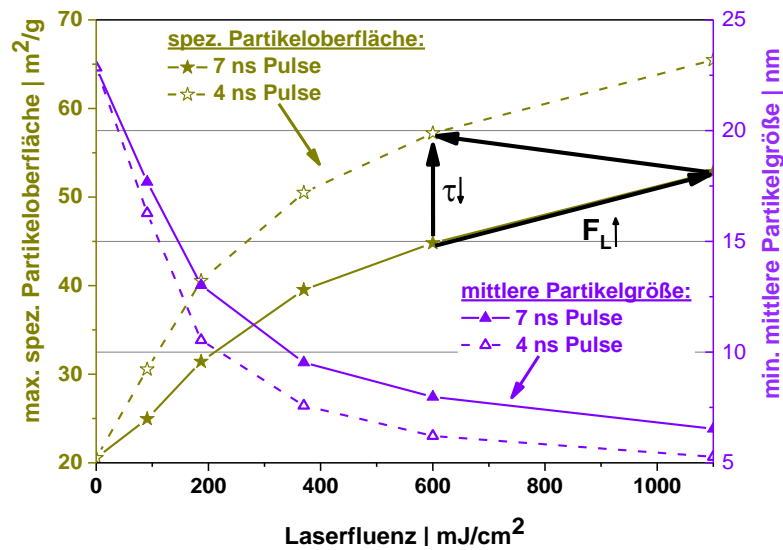


Abb. 76 Einfluss der Laserpulsdauer auf die bei gegebener Laserfluenz maximal mögliche spez. Partikeloberfläche (Dunkelgelb) sowie die minimal erreichbare Partikelgröße (Violett).

Um die vorab angeführte Änderung des maximalen Massendurchsatzes zu ermitteln, bei denen 95 % der in Abb. 76 gezeigten spezifischen Oberfläche erreicht werden, wurde die optimale PPP Zahl (Vergleiche Abb. 77 A) ermittelt und für eine Repititionsrate von 2000 Hz in eine minimale Verweilzeit umgerechnet. Entsprechend der bei der jeweiligen Fluenz vorherrschenden Laserstrahlfläche und den Kammerabmessungen konnte damit der maximal mögliche Massenstrom an AuNP berechnet und für beide Pulsdauern verglichen werden. Die Ergebnisse für die 7 ns Pulse sind bereits in Abschnitt 6.2.5 in Abb. 33 A gezeigt. Ein Vergleich zum Einfluss der Pulsdauer ist in Abb. 77 b gezeigt.

Daraus wird deutlich, dass die kürzere Pulsdauer sich insbesondere bei hoher Laserfluenz bzw. geringer Partikelkonzentration besonders stark auf den maximalen Massendurchsatz auswirkt. In Kombination mit Abb. 76 wird unter diesen Bedingungen nicht nur eine höhere spezifische Oberfläche erreicht, sondern es ist ebenfalls ein fast doppelt so großer Massendurchsatz möglich (Vergleiche Kurven bei 20 mg/L und hoher Fluenz).

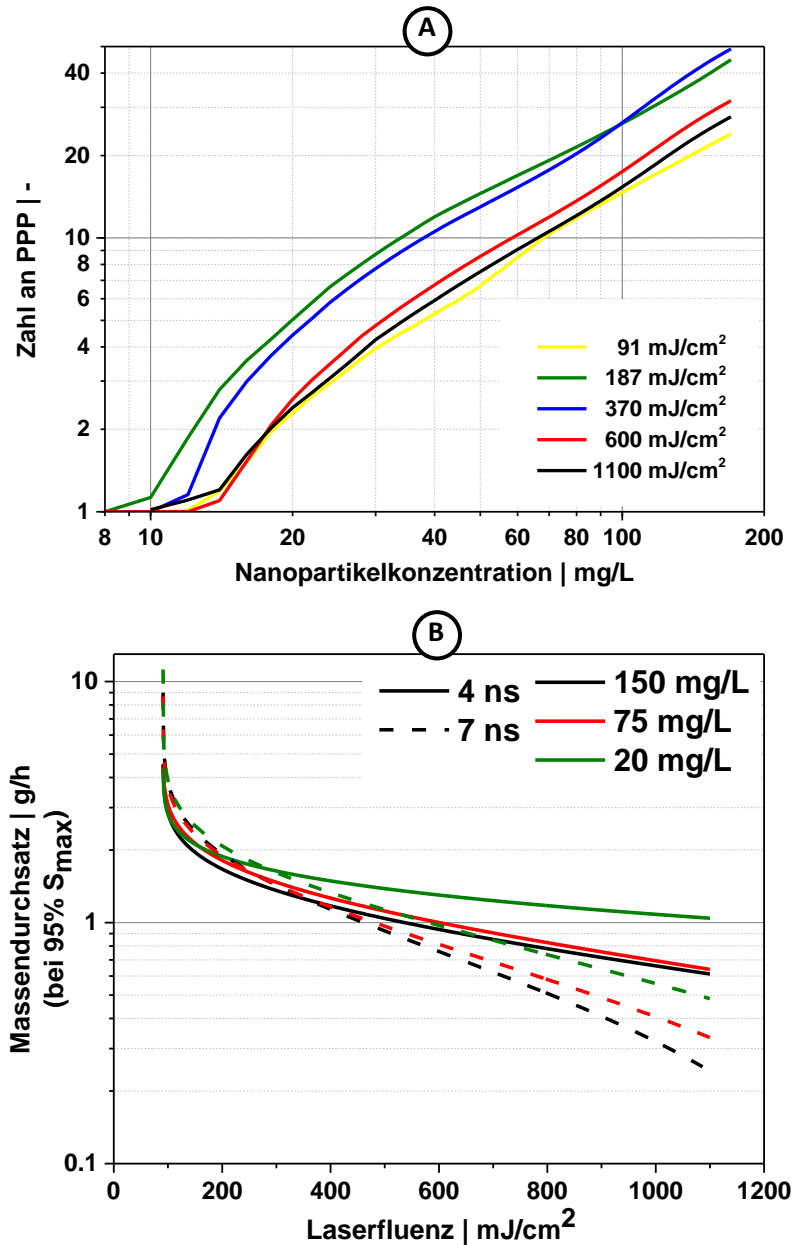


Abb. 77 A Optimale Zahl an Pulsen pro Partikel (zum Erreichen von 95% der max. spez. Oberfläche) bei einer Pulsdauer von 7 ns. B: Maximaler Massendurchsatz bei A.

Da sich gemäß Abb. 33 A ein Maximum der Produktivität bei einer bestimmten Konzentration ergibt kann zusätzlich eine optimale Konzentration, bei welcher ein optimaler Massendurchsatz erreicht wird, beschrieben werden. Dieser ist in Abb. 78 für 4 ns und 7 ns Pulse zusammen mit dem dabei vorliegenden Massendurchsatz an AuNP gezeigt. Die optimale Konzentration unterscheiden sich nur um etwa 5-6 mg/L, wobei diese für die ns-Pulse etwas höhere Werte annehmen. Die bei der jeweiligen optimalen Konzentration erreichten Massendurchsätze unterscheiden sich für die beiden unterschiedlichen Pulsdauern nur unwesentlich. Dennoch bleibt zu bedenken, dass gemäß Abb. 76 im Falle der 4 ns-Pulse signifikant höhere spezifische Oberflächen erhalten werden. Dies wird beim optimalen Massendurchsatz

nicht berücksichtigt, da dieser lediglich angibt, bei welchem Massenstrom an AuNP das Fragmentierungsergebnis optimal wird.

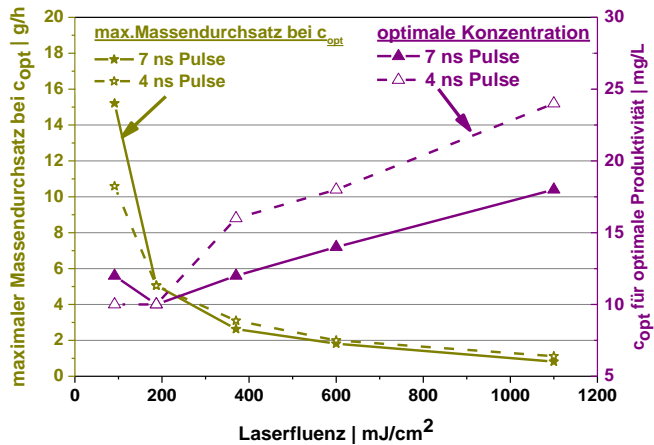


Abb. 78 Darstellung der optimalen Partikelkonzentration in Abhängigkeit von der Laserfluenz im Grenzfall der vollständigen Rückvermischung.

Zusammenfassend kann damit gezeigt werden, dass das Fragmentierungsergebnis (maximale spez. Oberfläche nach der Fragmentierung) bei Konzentrationen <25 mg/L signifikant gesteigert werden kann, insbesondere wenn die Pulsdauer vermindert wird. Der optimale Massendurchsatz, welcher bei der optimalen Partikelkonzentration vorherrscht ist zwar weitestgehend unabhängig von der Pulsdauer, jedoch wird bei der kürzen Pulsdauer eine signifikant höhere spezifische Oberfläche der AuNP erreicht. Als Daumenregel hat sich diesbezüglich gezeigt, dass im Falle der Wahl zweier Laser, wobei einer der beiden die halbe Pulsdauer aber auch halbe Fluenz aufweist, der Laser mit der halben Pulsdauer bevorzugt werden sollte. Eine Fragmentierung mittels Pikosekundenlasern ist damit erstrebenswert.

### Weitere Ergebnisse und TEM Bilder von bei drei verschiedenen Konzentrationen fragmentierten AuNP

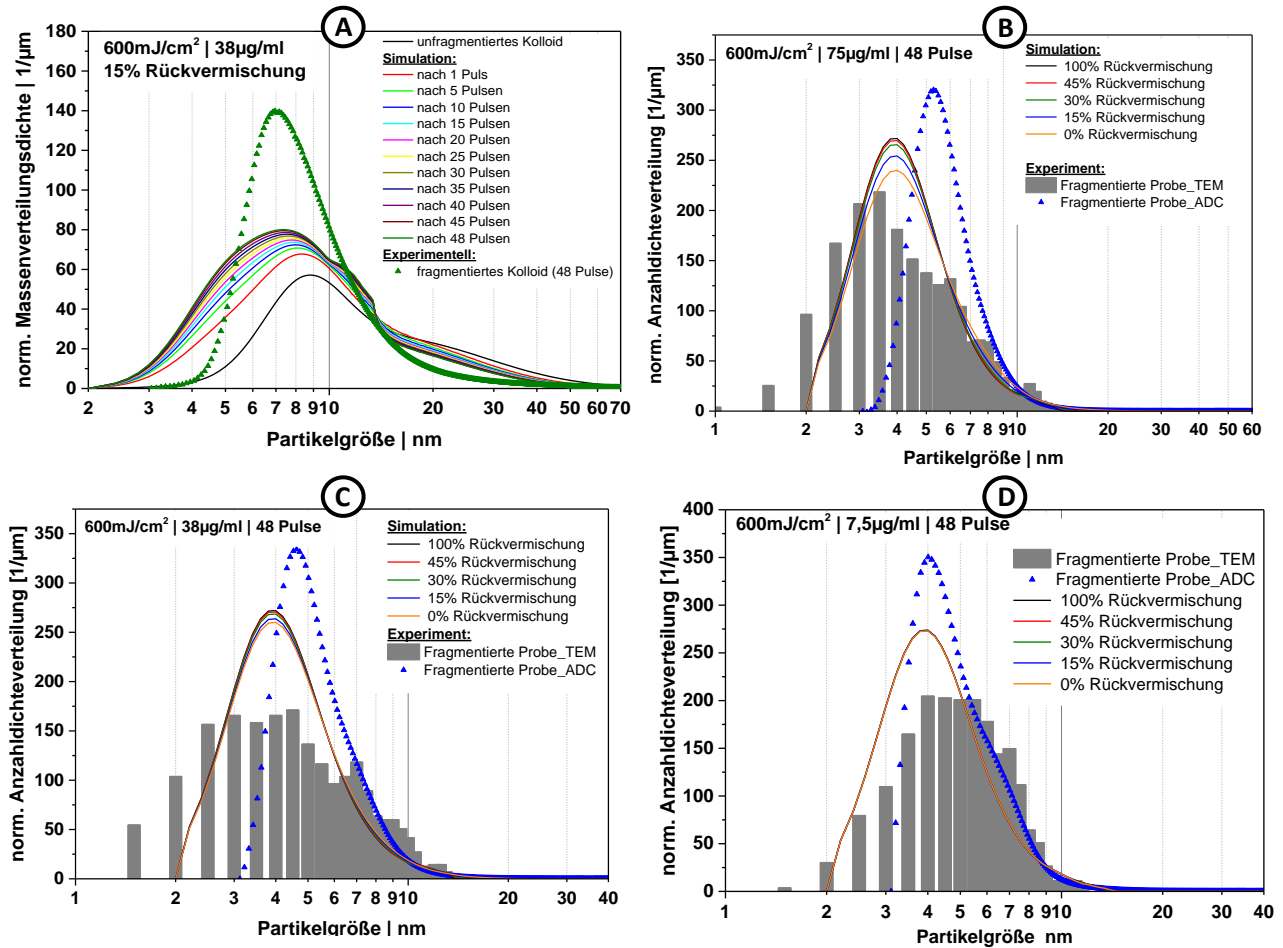


Abb. 79 A: Änderung der simulierten massengewichteten Partikelgrößenverteilung bei 15% Rückvermischung und zunehmender Zahl an eingestrahnten Laserpulsen im Vergleich zur experimentell ermittelten Größenverteilung. B-D: Simulierte anzahlgewichtete Größenverteilung im Vergleich zu Ergebnissen aus ADC und TEM Analyse (es wurden jeweils mindestens 500 Partikel vermessen) bei 3 unterschiedlichen Konzentrationen mit B: 75 µg/mL; C: 38 µg/mL; D: 7,5 µg/mL.

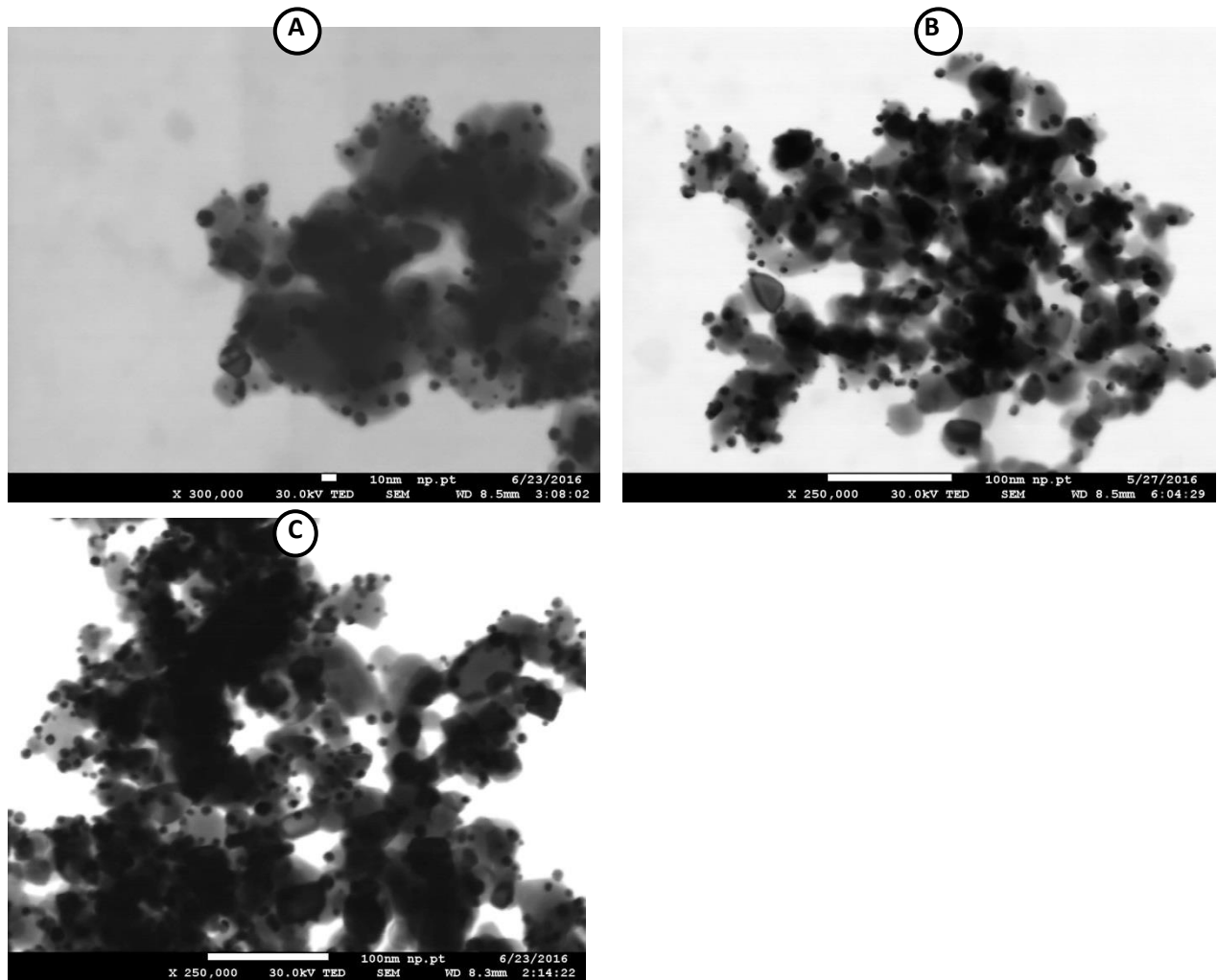


Abb. 80 TEM Aufnahmen von bei 600 mJ/cm<sup>2</sup> in einer Passage fragmentierten und direkt an TiO<sub>2</sub> mit einer Massenbeladung von 10 wt% abgeschiedenen AuNP zur Bestimmung der in Abb. 30 B-D dargestellten Partikelgrößenverteilungen. Die Fragmentierung erfolgte bei einer AuNP Konzentration von A: 75 mg/L; B: 38 mg/L; C: 7,5 mg/L.

## Skizze zur Modifikationen der Fragmentierungskammer und deren Auswirkung

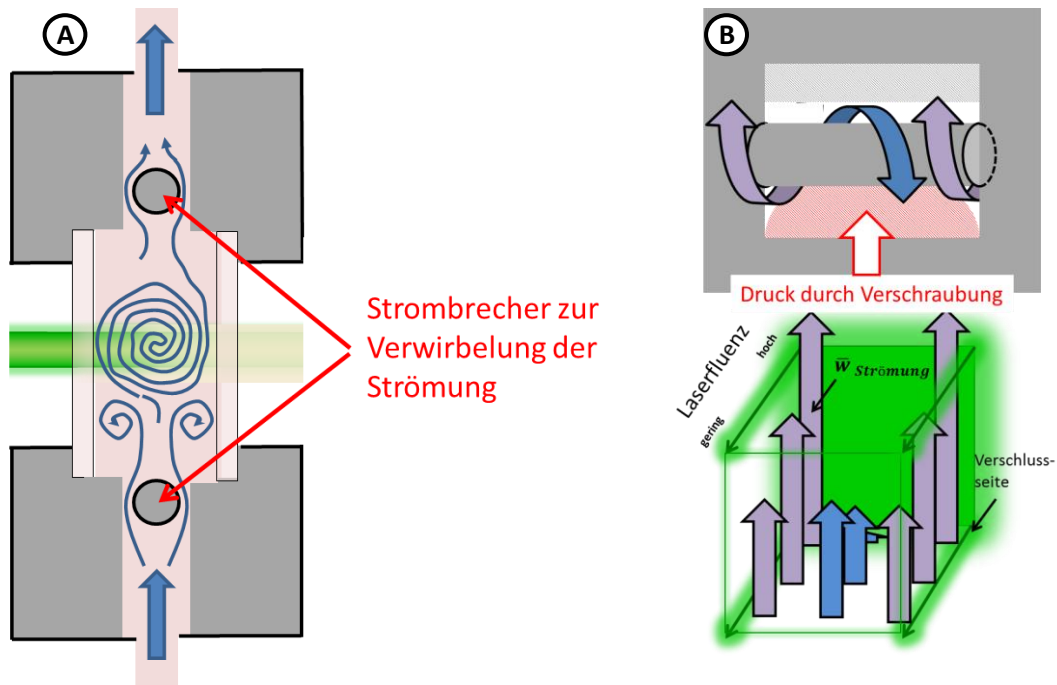


Abb. 81 A: Skizze zur geplanten Auswirkung der Kammermodifikation mit Strombrechern auf die axiale Vermischung entlang des Laserstrahls. B: Komplikation durch designbedingten einseitigen Verschluss bei der Montage der Kammer und die resultierende Erzeugung von Kurzschlussströmungen im Randbereich.

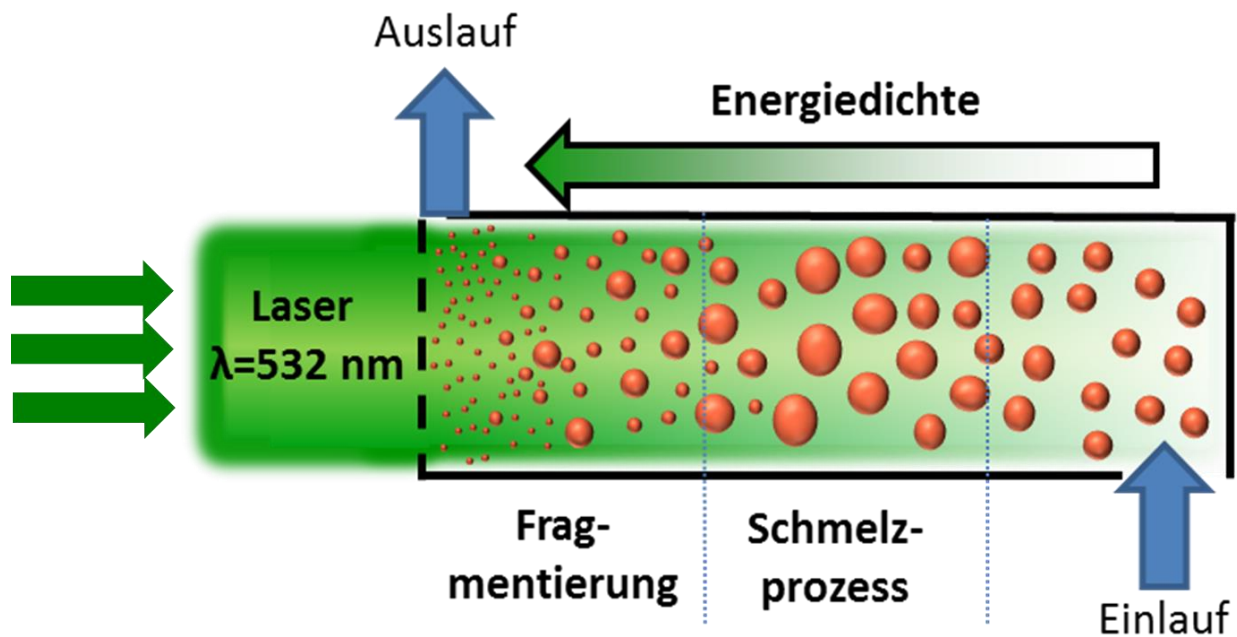


Abb. 82 Laserfragmentierung im als Gegenstromkonzept

## Ergänzung zu Abschnitt 6.3.1

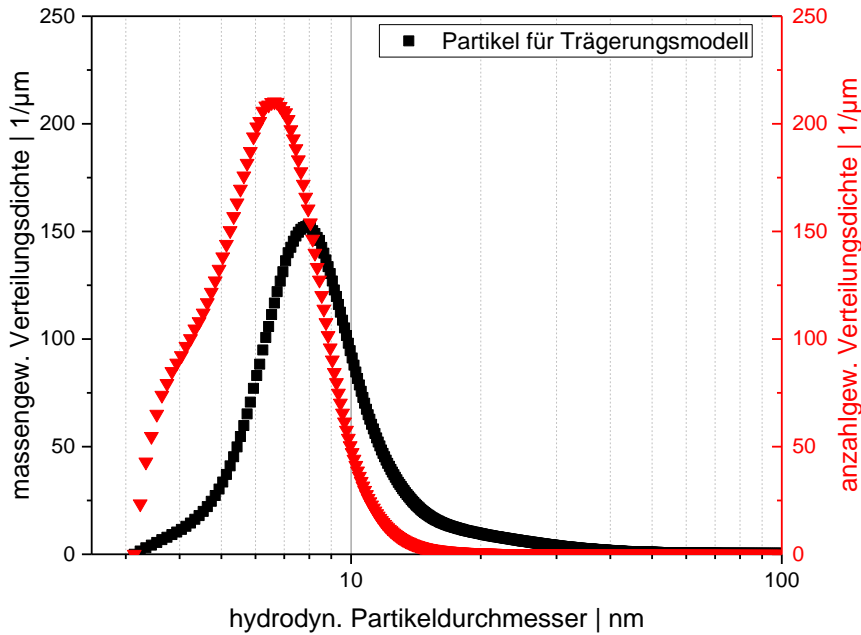


Abb. 83 Partikelgrößenverteilung der für die Trägerungsversuche verwendeten AuNP (ermittelt mittels ADC)

Berechnung der mittleren Energie-Verteilungsfunktion bei Partikelstößen zwischen TiO<sub>2</sub> und AuNP

Um das Ausmaß der Stoßenergie zweier Kolloidaler Partikel zu berechnen, wird zu Beginn aus deren thermische Energie die Verteilung der kinetische Energie der Teilchen berechnet. Hierzu wird die Maxwell-Boltzmann-Verteilung herangezogen, die sich aus folgender Formel ergibt:

$$f(v) = 4\pi \cdot \left( \frac{m_p}{2\pi \cdot k \cdot T} \right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{m_p \cdot v^2}{2 \cdot k \cdot T}} \quad \text{Gl. 42}$$

Dabei steht  $m_p$  für die Masse eines Partikels,  $v$  beschreibt die Geschwindigkeit des Partikels,  $k$  ist die Boltzmann-Konstante und  $T$  beschreibt die Umgebungstemperatur in Kelvin. Diese wird für verschiedene Partikelgeschwindigkeiten berechnet, wobei sich, für diese Geschwindigkeit die kinetische Energie der Teilchen aus  $E_{kin} = \frac{1}{2} \cdot m_p \cdot v^2$  ergibt. Trägt man die Verteilungsfunktion aus Gleichung 42 gegen die berechnete kinetische Energie auf, erhält man die in Abb. 84 gezeigte Verteilung der kinetischen Energie bei der der Temperatur  $T$ . Man erkennt dabei, dass die Boltzmann-Verteilung wie zu erwarten die Selbe mittlere kinetische Energie ( $\approx$ Maximum der Funktion) von  $4,1 \cdot 10^{-21} \text{ J}$  aufweist. Da die Verteilungsfunktion in Abb. 84 als äquivalent für die Häufigkeit für das Auftreten von Partikeln mit einer bestimmten Energie angesehen werden kann, ergibt sich die Möglichkeit in Anlehnung an die Stochastik die dargestellte Verteilungsdichte  $f(v)$  in eine Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion umzurechnen. Hierzu werden die Häufigkeiten  $f(v)$  auf die Summe aller Häufigkeiten  $\sum f(v)$  normiert. Hieraus kann die in Abb. 84 auf der rechten Achse dargestellte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion errechnet werden. Wie zu erkennen muss diese für alle Partikel unter der Voraussetzung einer gleichen Temperatur gleich groß sein, da Partikel mit einer höheren kinetischen Energie unabhängig von der Partikelgröße oder Art immer

mit einer auf der Boltzmann-Verteilung basierenden kleineren Wahrscheinlichkeit auftreten. Um im Anschluss die Verteilung der Stoßenergien berechnen zu können müssen alle Möglichkeiten unter denen Stöße ablaufen können berücksichtigt werden. Die Energie des Stoßes ist hierbei wie in Abb. 85 A skizziert signifikant abhängig vom Winkel unter dem der Stoß stattfindet.

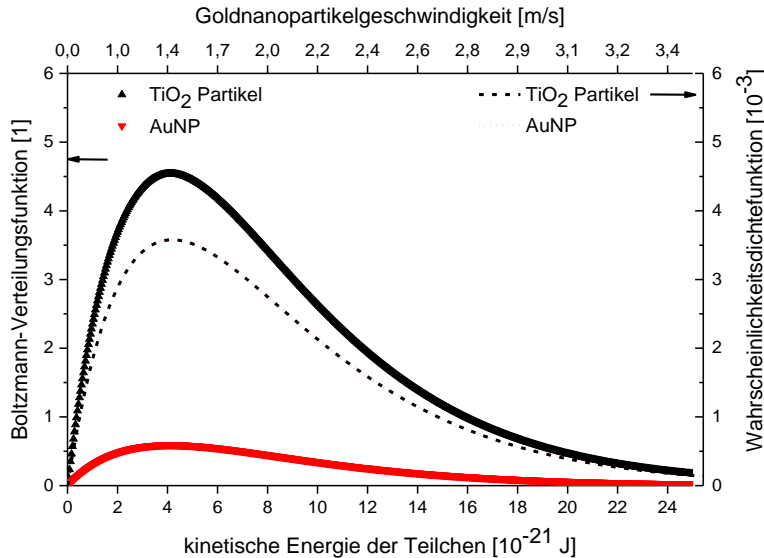


Abb. 84 Auftragung der Boltzmann-Verteilung on TiO<sub>2</sub> (P25) und AuNP Partikeln (dargestellt durch Punkte). Auf der rechten Achse ist zusätzlich die in eine Wahrscheinlichkeitsdichte umgerechnete Verteilungsfunktion als gestrichelte bzw. gepunktete Linie für TiO<sub>2</sub> bzw. AuNP dargestellt.

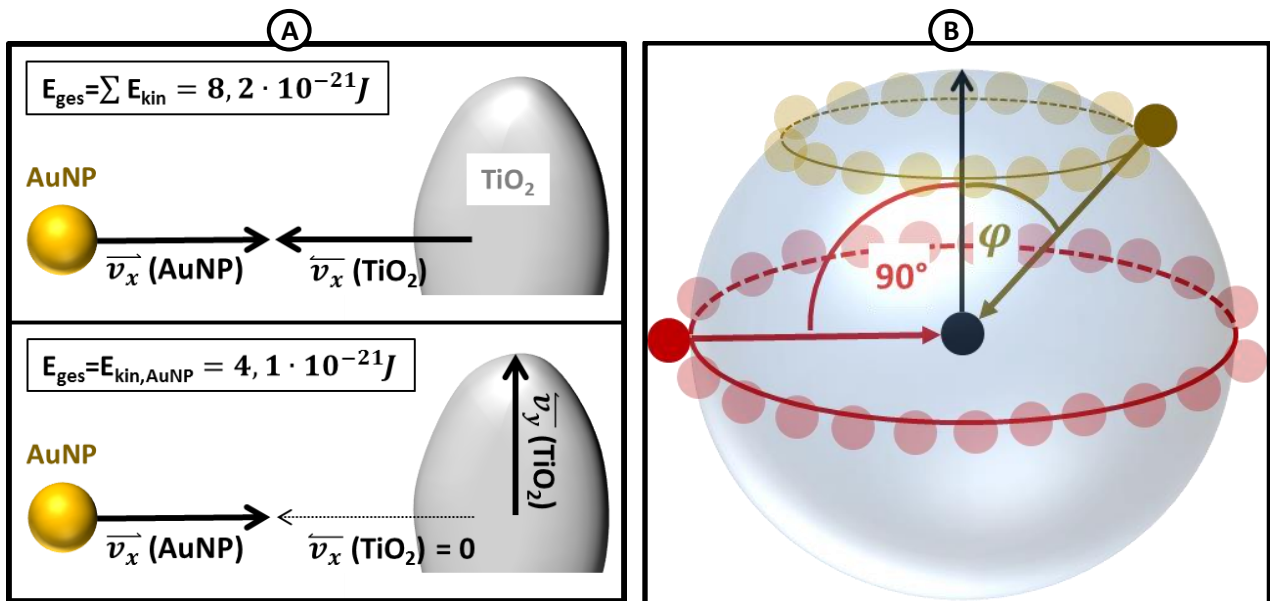


Abb. 85 A: Darstellung zweier unterschiedlicher Stoßmöglichkeiten. Oben: der Zentrale Stoß bei aufeinander zulaufenden Partikeln. Unten: der senkrechte Stoß, welcher für Geschwindigkeitsvektoren mit einem Winkel von 90° zueinander auftritt. B: Skizze über die Winkelabhängigkeit der Auftretenswahrscheinlichkeit (proportional zum Umfang) für Stöße unter einem bestimmten Winkel  $\varphi$ .



Haben die Geschwindigkeitsvektoren von AuNP- und TiO<sub>2</sub>-Partikel einen Winkel von 0° zueinander so stoßen die Partikel wie im oberen Fall von Abb. 85 A gezeigt senkrecht aufeinander, womit die wirksame Energie der Teilchen der Summe der einzelnen kinetischen Energien entspricht. Nimmt man an, dass beide Partikel die mittlere Energie von  $4,1 \cdot 10^{-21} \text{ J}$  besitzen ergibt sich entsprechend dem Prinzip realtiver Bewegungen eine kinetische Energie von  $8,2 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ . Trifft der AuNP hingegen auf einen sich senkrecht zum AuNP bewegendes TiO<sub>2</sub>-Partikel beträgt die Kinetische Energie des TiO<sub>2</sub> in Bewegungsrichtung zum AuNP genau den Wert Null. Damit findet der Stoß ausschließlich mit der Energie der AuNP statt. Verallgemeinert man dieses Konzept erkennt man, dass die für den Stoß verfügbare Energie  $E_{ges}$  durch folgenden Zusammenhang gegeben sein muss:

$$E_{ges} = E_{kin}^{AuNP} + E_{kin}^{TiO_2} \cdot \cos(\varphi) \quad \text{Gl.} \quad 43$$

Der Winkel  $\varphi$  stellt dabei den Winkel zwischen den Geschwindigkeitsvektoren beider Partikel dar und kann Werte zwischen 0° und 180° annehmen. Mit der bekannten Energieskala ist jedoch noch nicht die Frage nach der Verteilung bzw. der Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Stößen unter einem bestimmten Winkel  $\varphi$  geklärt. Um diese Frage zu ergründen ist in Abb. 85 B eine Skizze für die Winkelabhängigkeit der Stoßwahrscheinlichkeit gezeigt. Die in Blau dargestellte Kugeloberfläche stellt dabei (Einheitskugel) alle möglichen Ausgangspositionen eines AuNP dar, welches auf ein in der Mitte positioniertes, senkrecht nach oben bewegendes TiO<sub>2</sub> stoßen kann. Für den Fall eines senkrechten Stoßes, also den Stoß im Winkel von 0°, ergibt sich damit ausschließlich eine einzige Möglichkeit, während es für den Fall eines Stoßes unter einem Winkel  $\varphi > 0^\circ$ , aufgrund der Dreidimensionalität eine Reihe an Positionsmöglichkeiten für die AuNP auftritt. Die Zahl an Möglichkeiten für einen Stoß unter einem bestimmten Winkel  $\varphi$  ist dabei wie skizziert vom Umfang des Kreisausschnittes abhängig. Damit ist die Zahl an Möglichkeiten im Falle eines Stoßes im 90° Winkel maximal. Da sich der Umfang  $U$  des Kreisausschnittes aus  $U = 2 \cdot \pi \cdot (r = 1) \cdot \sin(\varphi)$  ergibt, muss die Wahrscheinlichkeitsdichte  $\frac{\partial P}{\partial \varphi}$  proportional zu  $\frac{\partial P}{\partial \varphi} = A \cdot \sin(\varphi)$  verlaufen. Die Größe  $A$  beschreibt hierbei einen noch unbekannten Faktor. Da jedoch die Gesamtwahrscheinlichkeit den Wert 1 betragen muss, kann  $A$  entsprechend berechnet werden:

$$1 = \int_0^\pi A \cdot \sin(\varphi) \cdot d\varphi = 2 \cdot \int_0^{\frac{\pi}{2}} A \cdot \sin(\varphi) \cdot d\varphi = 2 \cdot [-A \cdot \cos(\varphi)]_0^{\frac{\pi}{2}} = 2 \cdot A \cdot (0 - (-1)) = 2 \cdot A$$

Damit ergibt sich unter der gegebenen Bedingung, dass die Gesamtwahrscheinlichkeit den Wert 1 annehmen muss, dass  $A = \frac{1}{2}$  sein muss. Somit gilt für die Winkelabhängige Stoßwahrscheinlichkeit:

$$\frac{\partial P}{\partial \varphi} = \frac{1}{2} \cdot \sin(\varphi) \quad \text{Gl.} \quad 44$$

Mit Hilfe der für AuNP und TiO<sub>2</sub> unter der Temperatur  $T$  gleichen Wahrscheinlichkeitsdichte der kinetischen Teilchen Energie, dargestellt in Abb. 84, sowie Gleichung 43 und 44 kann nun unter Berücksichtigung aller möglichen Stoßkombinationen die Gesamtenergie-Verteilung berechnet werden. Die Berechnung wurde dabei aufgrund der Komplexität in Matlab durchgeführt. Die Berechnung wird dabei sukzessive für unterschiedliche Stoßwinkel durchgeführt. Der Winkel  $\varphi$  wurde mit einer Auflösung von 0,5° aufgelöst (Berechnung wurde jedoch im Radianten-Maß durchgeführt). Bei festgelegtem Winkel, wurde zu Beginn eine Wahrscheinlichkeitsmatrix berechnet, welche alle Kombinationen für Stöße von Partikeln mit unterschiedlicher Energie (basierend auf der Boltzmann Verteilung) berechnet.

Diese beschreibt alle möglichen Permutationen und gibt z.B. die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Partikel mit der Energie  $2 \cdot 10^{-21} \text{ J}$  und ein Partikel mit  $4,1 \cdot 10^{-21} \text{ J}$  mit einander stoßen. Die Berechnung der Wahrscheinlichkeitsmatrix  $\bar{P}$  erfolgt gemäß Gleichung 45. Dabei stellt  $\bar{pA}$  den aus der Boltzmannverteilung berechneten Wahrscheinlichkeitsdichte-Vektor der AuNP bzw.  $(\bar{pT})^T$  den transponierten Wahrscheinlichkeitsdichte-Vektor der  $\text{TiO}_2$ -Partikel dar. Die Elemente der Vektoren beziehen sich dabei auf die in Abb. 84 aufgetragene Wahrscheinlichkeit, dass ein Partikel die Energie  $\bar{E}_{kin}$  besitzt.

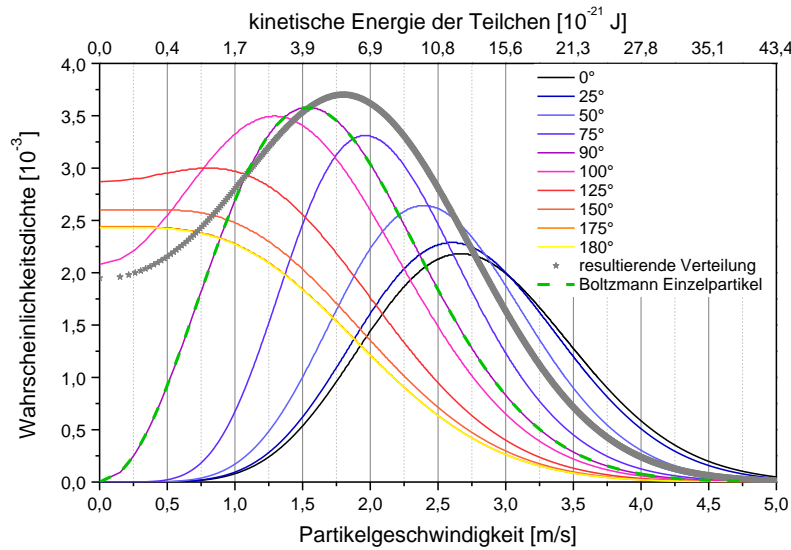
$$\bar{P} = \bar{pA} \cdot (\bar{pT})^T = \begin{pmatrix} pA_{1,1} & pA_{1,2} & pA_{1,3} & \dots \\ pA_{2,1} & pA_{2,2} & pA_{2,3} & \dots \\ pA_{3,1} & pA_{3,2} & pA_{3,3} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} pT_{1,1} & pT_{2,1} & pT_{3,1} & \dots \\ pT_{1,2} & pT_{2,2} & pT_{3,2} & \dots \\ pT_{1,3} & pT_{2,3} & pT_{3,3} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 45}$$

Eine wesentliche Eigenschaft der Wahrscheinlichkeitsmatrix  $\bar{P}$  ist es, dass die Summe aller Einzelelemente wieder genau den Wert 1 ergeben muss.

Mittels Gleichung 43 konnte des Weiteren die Energiebilanzmatrix  $\bar{E}$  erzeugt wie folgt erzeugt werden.

$$\bar{E} = \begin{pmatrix} EA_{1,1} & EA_{1,1} & EA_{1,1} & \dots \\ EA_{2,1} & EA_{2,1} & EA_{2,1} & \dots \\ EA_{3,1} & EA_{3,1} & EA_{3,1} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} + \cos(\varphi) \cdot \begin{pmatrix} ET_{1,1} & ET_{2,1} & ET_{3,1} & \dots \\ ET_{1,1} & ET_{2,1} & ET_{3,1} & \dots \\ ET_{1,1} & ET_{2,1} & ET_{3,1} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 46}$$

Dabei wurde darauf geachtet, dass die Indizes der Einzelelemente der Energiebilanzmatrix, den Indizes der zugehörigen Wahrscheinlichkeiten zugeordnet bleiben. Die Kombination aus Stoßwahrscheinlichkeitsmatrix  $\bar{P}$  und Energiematrix  $\bar{E}$  ergibt dann alle aus der Boltzmann-Verteilung beider Spezies resultierenden Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten unterschiedlich-energetischer Stoßereignisse unter einem festen Winkel  $\varphi$ . Um dies zu berechnen, wurde ein neuer Vektor  $\bar{E}_{res}$  mit einer Energieauflösung von  $0,1 \cdot 10^{-21} \text{ J}$  im Bereich von 0 bis  $80 \cdot 10^{-21} \text{ J}$  erzeugt, welcher die Ordinate der Auftragung darstellt. Ein Beispiel für einen solchen Wert in  $\bar{E}_{res}$  ist z.B. die Energie  $10 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ . Die Energiematrix  $\bar{E}$  wurde nun nach allen Indizes des neuen Vektors  $\bar{E}_{res}$  durchsucht (z.B. auch nach dem Wert  $(10 \pm 0,1) \cdot 10^{-21} \text{ J}$ ) und für alle gefundenen Indizes die zugehörigen Wahrscheinlichkeiten aus der Matrix  $\bar{P}$  ausgelesen und aufaddiert. Die zugehörigen, sich ergebenden Wahrscheinlichkeiten wurden in einen neuen resultierenden Wahrscheinlichkeitsvektor  $\bar{P}_{res}$  überführt. Wird dieser gegen den erzeugten Energievektor  $\bar{E}_{res}$  aufgetragen, erhält man die unter dem Winkel gegebene Wahrscheinlichkeitsverteilung aller möglichen Stöße. Dies wurde für alle Winkel im Bereich von  $0^\circ$  -  $180^\circ$  wiederholt. Das Ergebnis ist in Abb. 86 zusammengefasst. Man erkennt darin, dass sich das Maximum der Verteilungsfunktion, wie zu erwarten, abhängig vom betrachteten Winkel verschiebt. Des Weiteren wird deutlich sichtbar, dass das Maximum der Verteilung im Falle des zentralen Stoßes ( $0^\circ$ ) mit einer Energie von ca.  $12 \cdot 10^{-21} \text{ J}$  nicht bei der, wie im Vergleich zum senkrechten Stoß ( $4,0 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ ) zu erwartenden doppelten Energie sondern etwa der dreifachen Energie liegt. Die Ursache dafür ist in der logarithmischen Charakteristik der Maxwell-Boltzmann-Verteilung zu finden, womit die Betrachtung aller Stoßmöglichkeiten unter einem gegebenen Stoßwinkel  $\varphi$ , zu einer nichtlinearen Verschiebung der Verteilungsfunktion führt.



**Abb. 86 Winkelabhängige Wahrscheinlichkeitsdichte für alle unter dem gegebenen Winkel möglichen Stöße zweier Partikelspezies, die eine nach Maxwell und Boltzmann definierte Energieverteilung aufweisen. Die Final aus allen unter den verschiedenen Stoßwinkeln resultierende mittlere Verteilung, ist durch graue Punkte dargestellt. Zur Referenz wurde ebenfalls die Eingangs berechnete Boltzmann-Verteilung als grün gestrichelte Linie eingezeichnet, wobei diese mit der Berechneten Kurve im Falle des 90° Winkels übereinstimmen muss.**

Unter Berücksichtigung der in Gleichung 44 angegebenen Wahrscheinlichkeitsdichte für das Auftreten von Stößen unter einem bestimmten Winkel  $\varphi$ , konnte abschließend die über alle Winkel gewichtete, resultierende Stoßverteilungsfunktion berechnet werden. Hierzu müssen alle berechneten winkel- und energieabhängigen Wahrscheinlichkeitsdichten  $\bar{P}_{res}(\bar{E}_{res}, \varphi)$  (Auszug davon in Abb. 86) mit der Wahrscheinlichkeitsdichte aus Gleichung 44 multipliziert und über alle Winkel integriert werden, um die resultierende nur von der Energieabhängige gesamt Wahrscheinlichkeitsdichte  $\bar{P}_{res}(\bar{E}_{res})$  zu ermitteln. Damit ergibt sich der folgende, abschließende Ausdruck:

$$\bar{P}_{res}(\bar{E}_{res}) = \int_0^{\pi} \frac{1}{2} \cdot \sin(\varphi) \cdot \bar{P}_{res}(\bar{E}_{res}, \varphi) \cdot d\varphi \quad \text{Gl.} \quad 47$$

Die resultierende Funktion  $\bar{P}_{res}(\bar{E}_{res})$  ist ebenfalls in Abb. 86 mit grauen Punkten gekennzeichnet. Diese stellt die tatsächlich bei den Stößen wirksame Energieverteilung dar und wird in der Diskussion als Grundlage zur Beurteilung der wirksamen Teilchen Energie verwendet.

**Ergänzung zu Abschnitt 6.3****Übersicht zur Berechnung der Defektdichte auf dem TiO<sub>2</sub>**

Tab. 14 Berechnung der Defektdichte am P25-Partikel. Die optimale Beladung des P25 mit AuNP (Durchmesser 7,8 nm) ergibt sich anschließend aus der Annahme einer Beladung von 20 % der Defekte.

		Minimal				
PH-Wert		5,45	5,45	5,45		
Zetapotential	[mV]	23,5	25,69	27,86		
Ionenstärke	[mol/l]	1,77E-06	1,77E-06	1,77E-06		
k	[1/m]	4,39E+06	4,39E+06	4,39E+06		
Oberflächenladungsdichte TiO <sub>2</sub>	[C/m <sup>2</sup> ]	7,38E-04	8,06E-04	8,74E-04		
Ladungen / P25-Partikel	[Ladung / Partikel]	36,20	39,53	42,85		
Beladung aller Defekte	[wt%]	21,82	23,35	24,83		
Beladung 20% der Defekte	[wt%]	5,29	5,74	6,20		
		Mittel				
PH-Wert		5,64	5,64	5,64		
Zetapotential	[mV]	19,02	21,11	23,19		
Ionenstärke	[mol/l]	1,14E-06	1,14E-06	1,14E-06		
k	[1/m]	3,52E+06	3,52E+06	3,52E+06		
Oberflächenladungsdichte TiO <sub>2</sub>	[C/m <sup>2</sup> ]	5,86E-04	6,50E-04	7,13E-04		
Ladungen / P25-Partikel	[Ladung / Partikel]	28,70	31,84	34,97		
Beladung aller Defekte	[wt%]	18,12	19,71	21,23		
Beladung 20% der Defekte	[wt%]	4,24	4,68	5,12		
		Maximal				
PH-Wert		5,87	5,87	5,87		
Zetapotential	[mV]	13,59	15,71	17,84	Mittel	Fehler
Ionenstärke	[mol/l]	6,76E-07	6,76E-07	6,76E-07	1,20E-06	3,67E-07
k	[1/m]	2,71E+06	2,71E+06	2,71E+06		
Oberflächenladungsdichte TiO <sub>2</sub>	[C/m <sup>2</sup> ]	4,11E-04	4,75E-04	5,39E-04	6,44E-04	1,19E-04
Ladungen / P25-Partikel	[Ladung / Partikel]	20,14	23,28	26,41	31,55	5,81
Beladung aller Defekte	[wt%]	13,44	15,21	16,92	19,4	2,9
Beladung 20% der Defekte	[wt%]	3,01	3,46	3,91	4,6	0,8

### Ergebnisse zur Vermessung der Au-TiO<sub>2</sub> Katalysatoren in diffuser Reflexion (DR-UV-VIS)

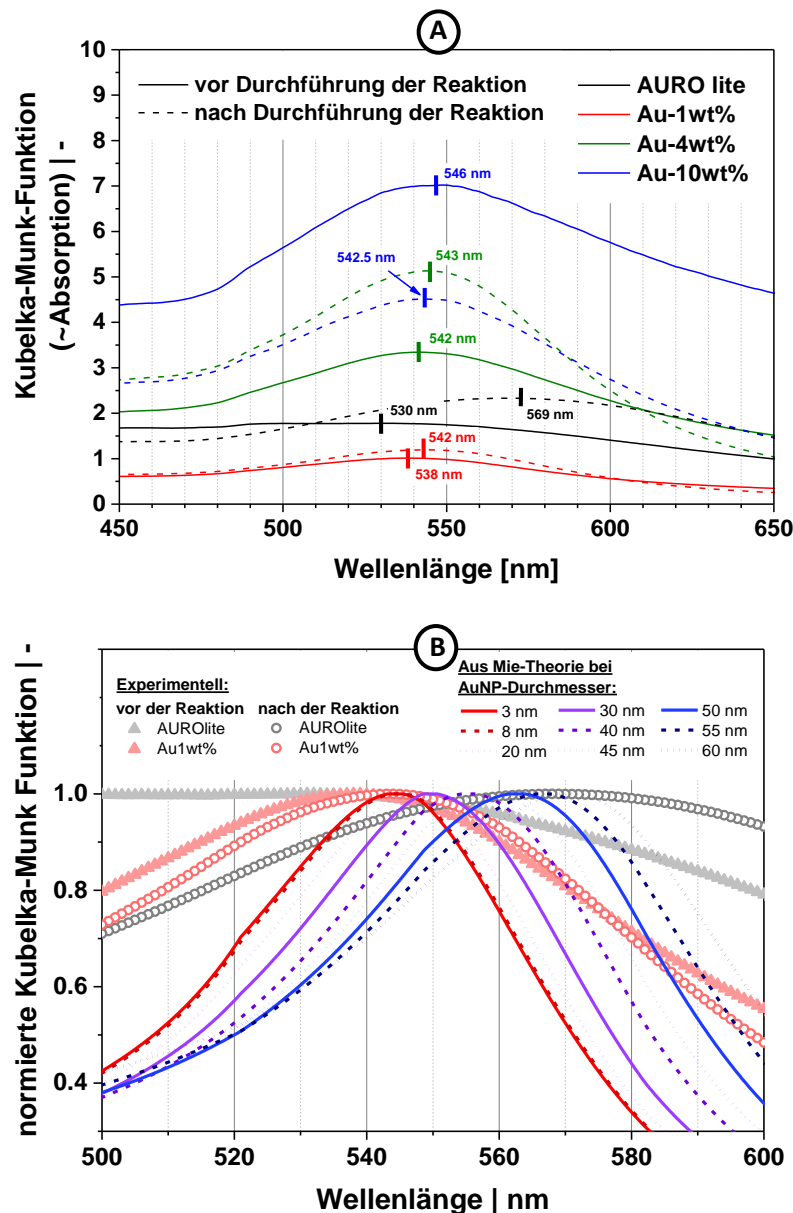


Abb. 87 A: In diffuser Reflexion aufgenommene UV-VIS-Spektren (Auszug) der Au-TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren vor und nach der Reaktion. B: Vergleich des UV-VIS-Spektrums vom AUROlite- bzw. laserbasierten Au1wt%-Katalysator vor und nach der Reaktion mit theoretischen Ergebnissen nach Anwendung der Mie-Theorie.

Die berechneten Ergebnisse (Mie-Theorie) in Abb. 87 B wurden mithilfe des Software Tools „Mieplot“ (Freeware: <http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>) erstellt<sup>150</sup>.

<sup>150</sup> Als Brechungsindex des TiO<sub>2</sub> wurden in der Software folgende Werte verwendet:  $\lambda_1 = 430 \text{ nm} \mid n_1 = \sqrt{2,8717}$ ;  $\lambda_1 = 500 \text{ nm} \mid n_1 = \sqrt{2,7114}$ ;  $\lambda_1 = 600 \text{ nm} \mid n_1 = \sqrt{2,6049}$ ;  $\lambda_1 = 700 \text{ nm} \mid n_1 = \sqrt{2,5512}$ . Hiermit konnte die Lage des Plasmonenresonanzpeaks der experimentellen Daten vor der Reaktion mit bekannter Partikelgröße gut reproduziert werden.

### Ergänzung zu Abschnitt 7.1

#### Kalibration der AuNP Konzentration gegen die UV-VIS Extinktion

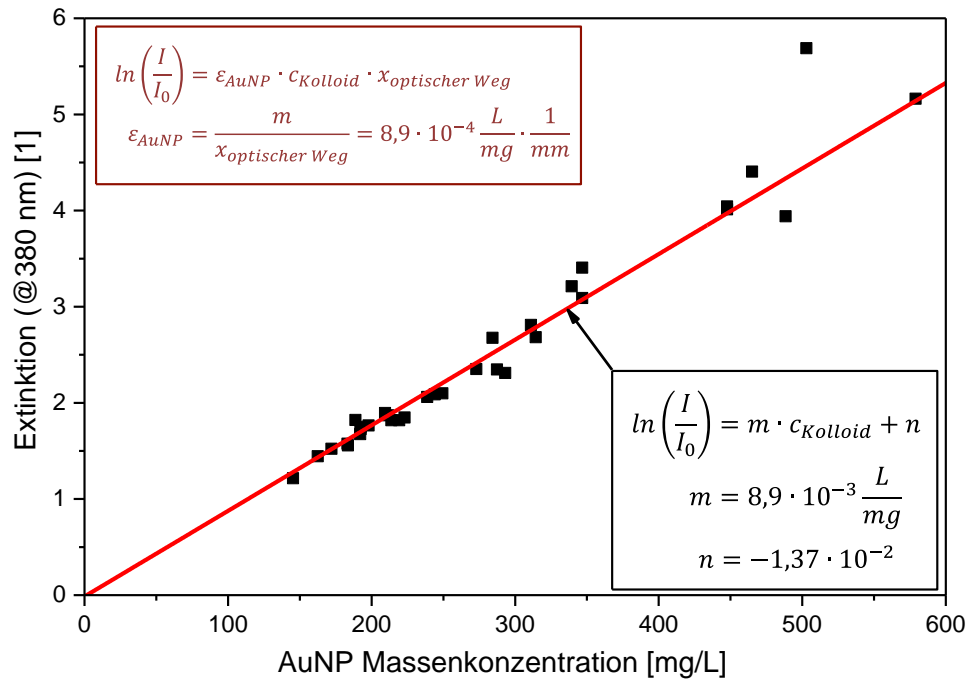


Abb. 88 Kalibration der AuNP-Extinktion bei 380 nm gegen die AuNP-Massenkonzentration zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_{AuNP}$

#### Ergänzung zu Referenzversuchen zur Identifizierung der Agglomerationsursachen unter überkritischen Bedingungen

Zur Identifizierung der Agglomerationsursachen, wurde in Folgeversuchen der Einfluss von möglichen nicht ionischen (z.B. das Schliff Fett der Verschraubungen) sowie ionischen Verunreinigungen (Metallsalze) als auch von physikalisch gelösten Gasen untersucht. Um weitere Wechselwirkungen zwischen Messzelle und Kolloid auszuschließen, fanden die Versuche hierbei nicht direkt in der Zelle selbst, sondern in einem auf die Zelle angepassten Glasliner statt. Diese zuvor genannten Einflussfaktoren wurden anschließend in weiteren Vorversuchen getrennt voneinander behandelt. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse dieser Vorversuche sind in Abb. 89 A (Primärpartikel) bzw. Abb. 89 B (Agglomerate) zusammengefasst dargestellt. Die jeweiligen Versuchsbedingungen sind hierbei mit V1 – V6 gekennzeichnet worden. Diese Bezeichnungen werden zur Vereinfachung in der folgenden Diskussion stellvertretend angewendet.

Aus Abb. 89 A ist zu erkennen, dass beim direkten Vergleich zweier unterschiedlicher Druckmedien (V1 = 100 bar CO<sub>2</sub> vs. V2 = 100 bar N<sub>2</sub>) unter Verwendung von Stickstoff keine Destabilisierung der AuNP in der betrachteten Versuchsdauer auftritt. Durch die nachgelagerte pH-Wert-Messung des Kolloides nach Beendigung des Versuchs, zeigte sich dabei verglichen zum pH-Wert vor dem Versuch (pH 6,5) keine Änderung. Im Falle des Einsatzes von CO<sub>2</sub> als Druckmedium wurde hingegen eine leicht abnehmende AuNP Konzentration beobachtet, welche mit einer Änderung des pH-Wertes beim Druckversuch

(gemessen kurz nach Öffnen der Zelle) von initial pH 6,5 auf pH 4,2 einhergeht. Der sich nach dem Druckversuch mit CO<sub>2</sub> einstellende pH-Wert stimmt damit gut mit der Vorhersage (pH 3,9 @ 1 bar CO<sub>2</sub>) aus Abb. 42 A bei Umgebungsdruck (1 bar) überein. Entsprechend scheint die in Abb. 89 A beobachtete absinkende Primärpartikelkonzentration bei V1 auf einen schwachen destabilisierenden Effekt von CO<sub>2</sub> zu basieren. Hierbei ist insbesondere die erhöhte Ionenstärke aufgrund der vorliegenden HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> Ionen zu berücksichtigen, wobei für pH 3 Ionenstärken im Bereich von  $0,8 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$  zu erwarten sind<sup>151</sup>. Aus Abb. 89 B (V1 und V2) kann zusätzlich für beide Bedingungen keine Bildung von Agglomeraten beobachtet werden (kein Signal für V1 und V2 in Abb. 89 B). Der aus Abb. 89 A bei V1 stattfindende Verlust an Primärpartikeln könnte damit auf der Abscheidung der metastabilen Nanopartikeln am Glasgefäß sowie Magnetrührer basieren. Diesbezüglich wurde nach Beendigung des Versuchs ein schwarzer Niederschlag an Glasgefäß und Rührer beobachtet. Insbesondere Mikroporositäten der Teflonbeschichtung des Magnetrührer sowie mögliche residuale Verunreinigungen am Glasliner könnten hierbei als Kavitäten und Depositionszentren wirken.

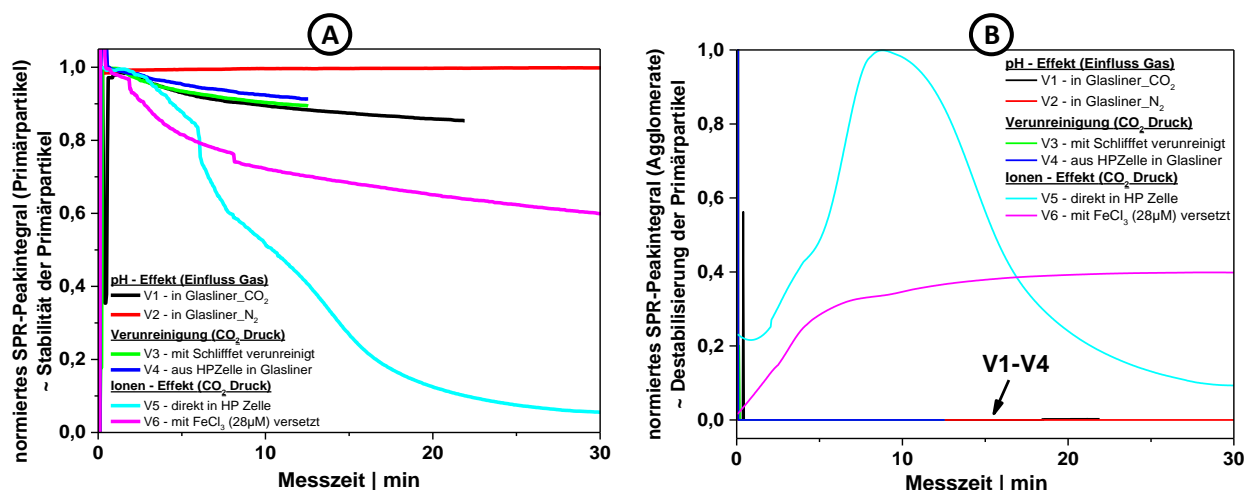


Abb. 89 Vorversuche zur Ermittlung der Ursachen der AuNP-Agglomeration unter Hochdruck (200 bar, 40 °C). A: Stabilität der Primärpartikel; B: Instabilität der Primärpartikel und Entstehung von Agglomeraten

Um den Einfluss potentieller an der Hochdruckzelle vorkommender Verunreinigungen zu ergründen wurde in V3 der Glasliner mit dem Schliffett Loctite N5000 benetzt, welches zur Sicherstellung der abriebsfreien Gewindgängigkeit der Hochdruckverschraubungen notwendig war. Des Weiteren wurde das Kolloid beim Vorversuch V4 zur Aufdeckung möglicher, in der Zelle vorkommender löslicher Verunreinigungen, vorab für 5 Minuten direkt in der Hochdruckzelle gelagert. Hierdurch sollten lösliche in der Zelle vorkommende Verunreinigungen vom Kolloid aufgenommen werden. Im Anschluss wurde das Kolloid in den Glasliner überführt und im Hochdruckprozess untersucht. Für beide Versuche (V3 und V4) zeigt sich ein im Vergleich zu V1 analoges Verhalten, womit weder das Schliffett noch in der Zelle vorkommende lösliche Verunreinigungen den in Abb. 41 gezeigten Anstieg der Agglomeratbande erklären können. Anhand der Negativprobe bei V3 ist eine Agglomeratbildung durch nicht-ionische Verunreinigungen, welche z.B. als Liganden wirken unwahrscheinlich.

<sup>151</sup> Berechnet mittels Henderson-Hasselbalch-Gleichung mit pK<sub>s</sub>-Wert(CO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 6,4) sowie der Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in Wasser [12 Spr]

Um den Einfluss von eventuell aus der Edelstahlzelle gelösten Ionen zu prüfen, ist das Kolloid, sowohl durch eine positiv Probe (direkt in der Zelle / V5) als auch im Glasliner mit einer definierten Menge an Eisenionen ( $\text{FeCl}_3$ ) versetzt worden (V6). Die Ionenstärke an  $\text{FeCl}_3$  wurden hierbei auf sehr geringe Mengen von  $28 \mu\text{M}$  begrenzt. Eingestellte Konzentrationen von  $100 \mu\text{M}$   $\text{FeCl}_3$  haben hierbei bereits optisch eine Agglomeration unter Blaufärbung des Kolloides ohne anwenden von  $\text{CO}_2$ -Druck gezeigt. Das Kolloid enthielt zusätzlich wie schon in allen anderen Vorversuchen herstellungsbedingt eine Ionenstärke an  $\text{NaCl}$  von  $69 \mu\text{M}$ . Die Gesamtionenstärke ( $\text{FeCl}_3$  und  $\text{NaCl}$ ) beträgt nach Mischung von Kolloid und  $\text{FeCl}_3$  Stammlösung insgesamt  $97 \mu\text{M}$ .

Entsprechend Abb. 89 B führen diese Bedingungen (V6) unter Aufgabe von 200 bar  $\text{CO}_2$  tatsächlich zum verstärkten Auftreten von kolloidal vorliegenden Agglomeraten (Abb. 89 B), wie sie auch bei direkter Handhabung in der Zelle ohne Zusätze (Positiv Probe - V5) beobachtet wurden. Damit scheint der in Abb. 41 gezeigte Effekt auf einer Freisetzung von Ionen aus der Druckzelle (HP-Zelle) zu basieren.

### Auswertung von UV-VIS Spektren mittels Peakauftrennung unter Verwendung eines Matlab-Skriptes

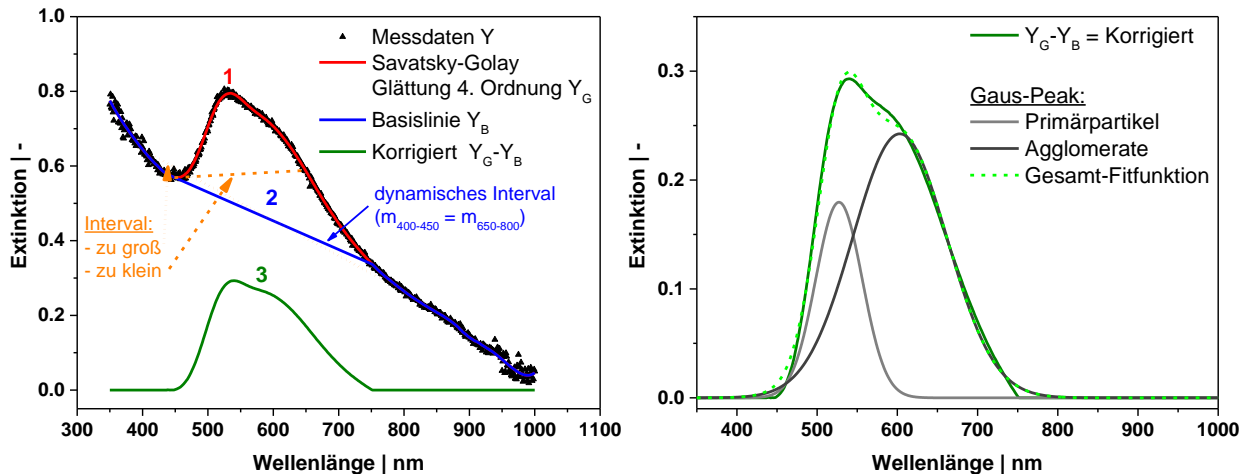


Abb. 90 Ablauf des Matlab-Skriptes zur Auswertung der UV-VIS-Messungen. A: Gemessenes UV-VIS-Spektrum eines unter 100 bar  $\text{CO}_2$ -Druck agglomerierenden AuNP Kolloides. 1: Glättung der Messdaten durch eine Savatsky-Golay-Glättung 4. Ordnung. 2: dynamische Erstellung einer Basislinie im Wellenlängenbereich von 400 nm – 800 nm. 3: Korrektur der geglätteten Messdaten durch die Basislinie. B: Durchführung der Signaltrennung der Plasmonenresonanz in Primärpartikel- und Agglomeratsignal unter fitten zweier additiv überlagerter Gauß-Funktionen.

Die Auswertung der AuNP UV-VIS Spektren erfolgt gemäß dem in Abb. 90 A und B gezeigten Verfahren. Dazu wird jedes gemessene Spektrum, durch ein selbst erstelltes Matlab-Skript zu beginn durch einen Savatsky-Golay Filter 4. Ordnung geglättet. Eine hohe Güte der Anpassung wurde bei einer Schrittweite von 20%, bezogen auf das den gesamten Wellenlängenbereich, gefunden. Die geglätteten Daten werden anschließend in einem dynamischen Intervall durch eine Basislinie korrigiert. Das Intervall wurde dabei derart festgelegt, dass alle Anstiege im Wellenlängenbereich von 400 nm – 450 nm mit den Anstiegen im Wellenlängenbereich von 650 nm – 800 nm verglichen und Intervallgrenzen für die beste Übereinstimmung festgelegt wurde. Somit sollte ein möglichst monotoner Übergang der später erzeugten Korrekturfunktion gesichert und ein Abschneiden von Messdaten (Wichtig für Peakintegral) vermieden werden (zwecks Güte des folgenden Gauß-Fits siehe Abb. 90 B). Hätte man z.B. die untere Grenze z.B. auf 400 nm und die obere Grenze auf 800 nm festgelegt, würde die Basislinie Teile der Messdaten abschneiden (siehe Abb. 90 A). Wird die obere Grenze zu gering gesetzt, könnten Teile des



Agglomeratpeaks abgeschnitten werden und somit dessen Integral fälschlicherweise vermindert werden. Beide Effekte sind zu Beginn aufgetreten und haben eine Verwendung der Ergebnisse verhindert, weshalb die dynamischen Intervallgrenzen eingeführt wurden.

Die Basislinienkorrektur erfolgt daraufhin im Intervall durch die sogenannte „*Piecewise Cubic Hermite Interpolating Polynomial*“ oder kurz PCHIP Methodik. Diese ist verwandt mit der in der Spektroskopie ebenfalls häufig angewendeten „Spline“. Die PCHIP-Methodik wurde an dieser Stelle der Spline aufgrund der lokalen Genauigkeit von PCHIP bevorzugt. Durch Subtraktion der Basislinie von den geglätteten Messdaten konnte daraufhin, das in Abb. 90 A mit der Zahl „3“ gekennzeichnete korrigierte Spektrum erzeugt werden, welche im Wesentlichen den gesamten Plasmonenresonanz-Anteil der AuNP abbildet.

Die darin zu sehende Schulter im Bereich von 600 nm kommt durch die darin vorliegenden Agglomerate zustande. Diese resultieren im hier gezeigten Spektrum, wie in Abschnitt 7.1 ausführlich behandelt aufgrund der Agglomeration des wässrigen AuNP-Kolloides unter der 100 bar CO<sub>2</sub>-Atmosphäre bei Anwesenheit ionischer Verunreinigungen. Um den Anteil der Agglomerate vom Anteil der Primärpartikel

zu trennen, wurden zwei Gaußförmige Modellfunktionen 
$$Y = \sum_{i=1}^2 \left[ A_i \cdot e^{-\frac{(x-x_i)^2}{2 \cdot w_i^2}} \right]$$
 additiv überlagert an die korrigierten Messdaten angepasst. Hierbei werden je Peakfunktion ein Lageparameter  $x_i$  (Wellenlänge des Plasmonenresonanzpeaks), eine Amplitude  $A_i$  (Höhe des Peaks) und die Peakbreite  $w_i$  erhalten. Desweiteren wurde durch Integration der Einzelpeaks der Anteil an Primärpartikeln und Agglomeraten abgeschätzt, um die später betrachteten kinetischen Daten aufzunehmen.

### **Einsatz mehrwertiger Kationen zur kontrollierten Agglomeration von Goldnanopartikeln unter überkritischer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre**

#### Kinetik der Agglomeration

Entsprechend den Erkenntnissen des vorherigen Kapitels wird im Folgenden der Einfluss von ionischen Zusätzen auf die Agglomeratbildung mit Blick auf eine kontrollierte Agglomeration unter Hochdruckbedingungen näher betrachtet. Ziel ist es hierbei, die Einflussgrößen und Ursachen der Agglomeration unter überkritischen Bedingungen (CO<sub>2</sub>) genauer zu verstehen. Hierdurch ist eine gezielte Agglomeration unter Einstellung definierter Agglomeratgrößen und optischen Eigenschaften denkbar, insofern die Agglomeration kontrolliert gestoppt werden kann. Um den Einfluss von ionischen Verunreinigungen besser zu verstehen, sind vergleichende Agglomerationsexperimente unter Zugabe unterschiedlicher Mengen und Arten an Kationen durchgeführt worden. Hierbei sind die Arten an zugegebenen Kationen entsprechend der Valenz (dreiwertig: FeCl<sub>3</sub>; zweiwertig: CaCl<sub>2</sub>; einwertig: NaCl) bzw. des Ionenradius bei gleicher Valenz (FeCl<sub>3</sub> vs. AlCl<sub>3</sub> mit  $r(\text{Fe}^{3+}) > r(\text{Al}^{3+})$ ) ausgewählt worden. Die zugegebenen Stoffmengen wurden im Rahmen von Vorexperimenten auf eine sinnvolle Menge begrenzt, um die Agglomerationsprozesse vergleichbar beobachten zu können. Die Experimente wurden nach Zugabe der jeweiligen Stoffmenge an Salz unter 100 bar CO<sub>2</sub>-Druck sowie bei 40 °C durchgeführt. Bei zusätzlichen, im späteren Verlauf noch genauer beschriebenen Referenzexperimenten, wurden statt 100 bar CO<sub>2</sub> entweder 100 bar N<sub>2</sub><sup>152</sup> oder 3333 μM HCl<sup>153</sup> zugegeben. An dieser Stelle sei bereits vorab bemerkt, dass durch das Ersetzen von HCl mit CO<sub>2</sub> (hier 100 bar) eine reversible Änderung des pH-

<sup>152</sup> Liegt nur physikalisch gelöst vor; keine pH-Wert Änderung

<sup>153</sup> Ohne Druckaufgabe, aber Reduktion des pH-Wertes auf pH 2,6

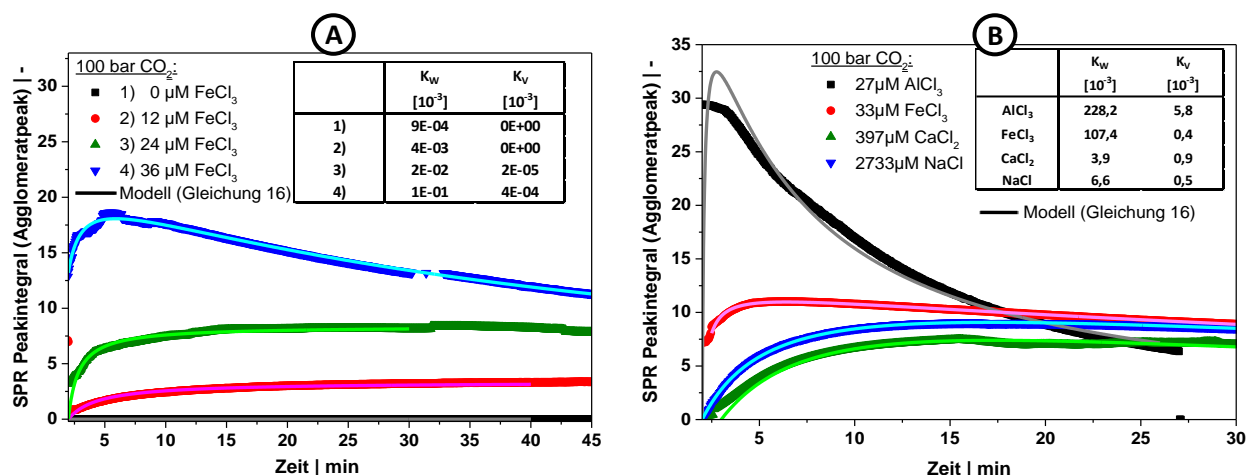
Wertes erreicht werden kann, da CO<sub>2</sub> durch Entgasen vollständig entfernbar ist. Auf die genauen Hintergründe dieser Referenzexperimente wird jedoch erst im weiteren Verlauf des Kapitels, insbesondere während der Diskussion zur Kolloidstabilität ab Seite 211, noch näher eingegangen.

Zur Online-Analytik und Beschreibung der Agglomerationskinetik wurde das UV-VIS-Spektrum während der Experimente zeitaufgelöst aufgezeichnet. Damit jedoch die Vielzahl an Ergebnissen übersichtlich dargestellt werden können, werden im Folgenden die zeitlich aufgelösten Agglomerationskurven, wie in Abb. 91 gezeigt, approximiert. Dazu wurde die durch Gleichung 48 gegebene, modifizierte Koaleszenzkinetik nach Leite und Ribeiro verwendet [05 Lei] [10 Lei] [16 Jen]. Dieses konnte ebenfalls von Jendrzey et al. erfolgreich zur Erklärung der Reifungskinetik von lasergenerierten Platinanopartikel nach einem Fragmentierungsprozess angewendet werden [16 Jen]. Es wird dabei postuliert, dass die hier vorliegenden Wachstumsprozesse mit einer, den Reifungsprozessen nach der Laserfragmentierung ähnlichen Kinetik, stattfinden.

Da das UV-VIS-Signal bzw. der PSR-Peak ein volumengewichtetes Signal darstellt, wurde die von Leite et al. gegebene Wachstumskinetik der Agglomerate im Unterschied zu Jendrzey et al. als volumengewichtete Funktion verwendet (Vergleiche Gleichung 48) [05 Lei] [16 Jen]. Zusätzlich wurde ein Verlustterm subtrahiert, um die Abscheidung der Nanopartikel an Wandung und Rührer berücksichtigen zu können. Die Änderung des Agglomeratvolumens ergab sich dabei gemäß:

$$I_{Agg} = \Delta V_{Agg} = r_{eq}^3 - r_i^3 = \frac{K_W \cdot c_{Au} \cdot t}{1 + K_W \cdot c_{Au} \cdot t} \cdot I_{max} - \frac{K_V \cdot c_{Au} \cdot t}{1 + K_V \cdot c_{Au} \cdot t} \cdot I_{max} \quad \text{Gl. 48}$$

Mit  $K_W$  als Wachstumskonstante der Agglomerate,  $K_V$  als Verlustkonstante von Agglomeraten und Nanopartikeln (an Wandung und Rührer),  $c_{Au}$  der initialen AuNP-Konzentration und  $I_{max}$  als maximal erreichbares SPR-Signal der Agglomerate (Äquivalent zur Agglomeratkonzentration).



**Abb. 91** Agglomerationskinetik sowie deren Anpassung mit dem in Gleichung 48 vorgestellten Wachstumsmodell. Auszug der aller Ergebnisse: A: zunehmende Ionenstärke an FeCl<sub>3</sub> bei 100 bar CO<sub>2</sub>; B: Anwendung unterschiedlicher Ionensorten.

Der erste Term in Gleichung 48 beschreibt entsprechend [05 Lei] die ansteigende Konzentration der kolloidal vorliegenden Agglomerate wie sie in Abb. 91 A und B für geringe Messzeiten zu beobachten ist. Der zweite Teil von Gleichung 48 wurde als Modifikation eingeführt, um den Verlust bei größeren Messzeiten (Abscheidung an Glaswand und Rührer) in Abb. 91 A und B zu modellieren. In Abb. 91 sind beispielhaft einige Messdaten sowie deren Anpassung mit dem in Gleichung 48 vorgestellten Modell

gezeigt. Darin zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messdaten. Qualitativ zeigt sich anhand von Abb. 91 A dabei ein signifikanter Anstieg des Peakmaximums mit zunehmender Menge an zugegebenem  $\text{FeCl}_3$ . Dieser Anstieg könnte hierbei sowohl mit einer steigenden Menge an Agglomeraten, als auch einer Zunahme der Agglomeratgröße einhergehen [00 Link]. Auf diesen Punkt wird jedoch zum Ende dieses Abschnittes bei der Diskussion der Agglomeratgröße genauer eingegangen. Gemäß der Fitparameter, gezeigt in der Tabelle in Abb. 91 A, steigt die Geschwindigkeitskonstante des Agglomeratwachstums  $K_W$  mit zunehmender vorher eingestellter Ionenstärke an  $\text{FeCl}_3$  an. Ein Anstieg von  $K_W$  ist hierbei gleichbedeutend mit einer schnelleren Agglomeration bzw. stärkeren Destabilisierung des Kolloides. Folglich kann den dreiwertigen Eisenkationen ein destabilisierender Einfluss auf die kolloidale Stabilität zugeschrieben werden. Um den Einfluss der Ionenstärke auf die Agglomerationskinetik näher zu betrachten, wurden alle ermittelten Wachstumskonstanten der Agglomerate  $K_W$ , in Abb. 92 logarithmisch gegen die Ionenstärke aufgetragen. Hierbei wurden neben den Experimenten bei 100 bar  $\text{CO}_2$ , ebenfalls die bereits erwähnten Experimente bei 100 bar  $\text{N}_2$  bzw. sowie jene unter Zugabe von  $3333\mu\text{M}$   $\text{HCl}$  mit berücksichtigt.

Anhand von Abb. 92 können somit die Einflüsse der Ionenstärke an  $\text{FeCl}_3$  und des pH-Wertes getrennt voneinander beobachtet werden. Im Falle von 100 bar  $\text{N}_2$  (keine pH-Wert Änderung) wurde bei Ionenstärken unterhalb von  $90\mu\text{M}$  keine Agglomeration beobachtet, weshalb  $K_W = 0 \frac{\text{ml}}{\text{s} \cdot \mu\text{g}}$  folgt. Diese Punkte sind in Folge der logarithmierten Ordinate nicht dargestellt.

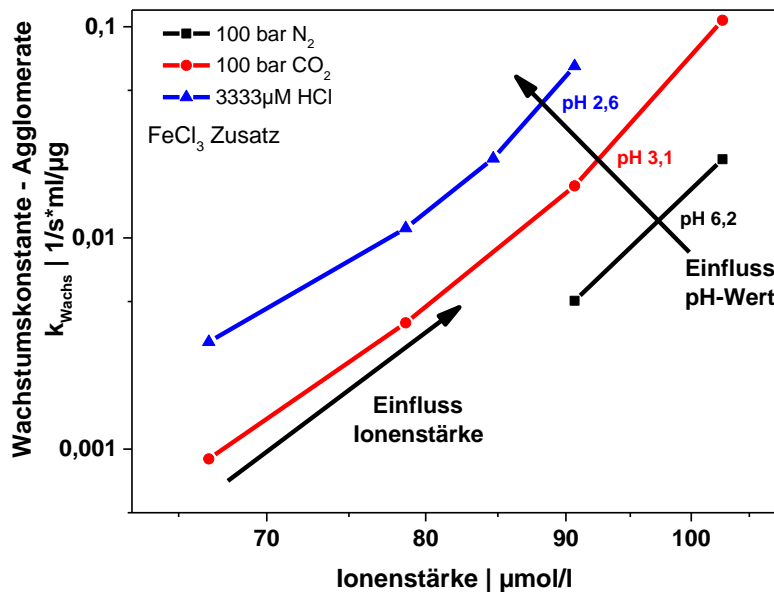


Abb. 92 Einfluss von Ionenstärke an  $\text{FeCl}_3$  und verschiedener pH-Werte auf die Agglomerationskinetik der AuNP

Anhand der Steigung ist zu erkennen, dass der Einfluss der Ionenstärke bei Anwendung von  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$ , unabhängig vom pH-Wert, gleichstark ausgeprägt ist (gleicher Anstieg). Andererseits tritt bei Verringerung des pH-Wertes ( $\text{N}_2 = \text{pH } 6,2$  |  $\text{CO}_2 = \text{pH } 3,1$  |  $\text{HCl} = \text{pH } 2,6$ ) eine Verschiebung der Geraden auf. Dementsprechend findet die Agglomeration, wie zu erwarten, bei sinkendem pH-Wert und gleicher Ionenstärke viel schneller statt (höheres  $K_W$ ). In diesem Zusammenhang sei jedoch erwähnt, dass sich die beim Einsatz von  $\text{N}_2$  gezeigte Agglomerationskinetik, im Wesentlichen auf bereits während der Zugabe des  $\text{FeCl}_3$  stattfindende Agglomerationsprozesse bezieht. Der pH-Wert änderte sich beim Aufdrücken auf

100 bar  $N_2$  gemäß pH-Messung nach Entspannen der Zelle nicht<sup>154</sup>. Zusammenfassend konnte in Abb. 92 gezeigt werden, dass die in Abb. 91 A beispielhaft dargestellten Agglomerationsprozesse, im Falle der Anwendung von  $CO_2$ , gleichzeitig auf einem zusammengesetzten Effekt der Ionenstärke ( $FeCl_3$  Zugabe) sowie des pH-Werts ( $CO_2$  Absorption im Wasser) basieren.

Um die Kinetik des Prozesses kontrollieren zu können und den Verlust an Agglomeraten durch zu starke Destabilisierung zu vermeiden (analog zum Agglomerationsmodell Gleichung 48 – Verlustterm) bietet es sich an, neben dem bereits gezeigten Einfluss der Ionenstärke zusätzlich die Änderung der Agglomerationsbildungsgeschwindigkeit bei Einsatz verschiedener Kationentypen zu untersuchen. Um dies zu erreichen, wurden Kationen ausgewählt, welche sich entsprechend einem HSAB-Konzept sowohl in der Ladungszahl gemäß der Ionenreihe  $FeCl_3 > CaCl_2 > NaCl$  als auch der Ionengröße bei gleicher Ladungszahl ( $FeCl_3 > AlCl_3$ ) unterscheiden. In Anlehnung an Abschnitt 7.1 wurden die Versuche wiederum im Glasliner durchgeführt. Die vorherigen Ergebnisse konnten bereits zeigen, dass unter Einsatz dreiwertiger Kationen ( $Fe^{3+}$ ) eine Ionenstärke von ca. 15-30  $\mu M$  ausreicht, um die Agglomeration unter 100 bar  $CO_2$ -Atmosphäre zu beobachten. Anhand von Vorversuchen zeigte sich, dass bei Einsatz von zweiwertigen Ionen ( $CaCl_2$ ), ähnliche Ergebnisse erst bei Ionenstärken von etwa 200  $\mu M$  – 400  $\mu M$  bzw. bei einwertigen Ionen mit 1000-3000  $\mu M$  erzielt werden konnten. Entsprechend Abb. 91 B folgt dieser Einfluss beim Vergleich verschiedener Kationen mit unterschiedlicher Valenz der Schulze-Hardy-Regel. Dies wird insbesondere beim Vergleich von  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  und  $Na^+$  deutlich. Gemäß Abb. 91 B korreliert die Konzentration, bei welcher eine vergleichbare destabilisierende Wirkung (Wachstumskonstante  $K_W$ ) auftritt, mit der Valenz der Kationen. Dabei ist die Konzentration, welche einen ähnlichen Effekt hervorruft, pro zusätzlicher Ionenladung „z“, um je eine Dekade erniedrigt. Ähnliche Korrelationen zur Stabilität von Kolloiden unter Zugabe von Kationen unterschiedlicher Valenz, wurden ebenfalls bereits von Barcikowski et al. beobachtet (ohne Zugabe von  $CO_2$ ) [14 Mer] [09 Zha] [12 Aka].

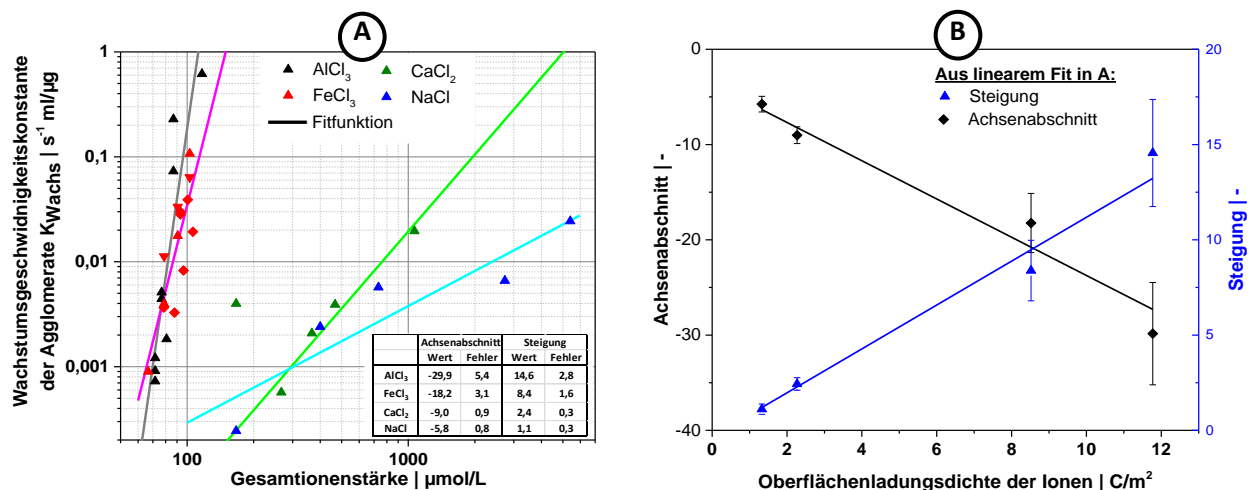


Abb. 93 A: Einfluss verschiedener Kationen und Ionenstärken auf die Agglomerationskinetik ( $K_W$ ) wässriger AuNP unter  $CO_2$ -Atmosphäre (100 bar) B: Auftragung der aus A ermittelten Steigungen und Achsenabschnitte gegen die Oberflächenladungsdichte der einzelnen Ionenspezies.

Folglich wurden in Anlehnung zur Diskussion von Abb. 92 auch in Abb. 93 A die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten ( $K_W$  und  $K_V$ ) der unterschiedlichen Ionenspezies für die angewendeten

<sup>154</sup> Während bei gleichen Experimenten mit  $CO_2$  pH-Werte von 6,5 auf 4,2 verringert sind

Ionenstärken logarithmisch aufgetragen. Die Wachstumskonstante  $K_W$  ist dabei in Abb. 93 A gezeigt, während die Änderung der Verlustkonstante  $K_V$  als Abb. 94 dargestellt ist. Da die Ionenstärken jedoch über mehrere Dekaden variierten, ist in Abb. 93 A und Abb. 94 neben der Ordinate auch die Abszisse logarithmiert worden. Auch hier zeigt sich für die unterschiedlichen Kationen, dass die Menge an Agglomeraten mit steigender Ionenstärke ansteigt. Hierbei scheint die Steigung der Messpunkte im doppelt logarithmischen Fit jedoch besonders signifikant mit der Ladungszahl zu korrelieren. Folglich wurden die Wachstumskonstanten durch einen linearen Fit (in doppelter Logarithmierung) angenähert.

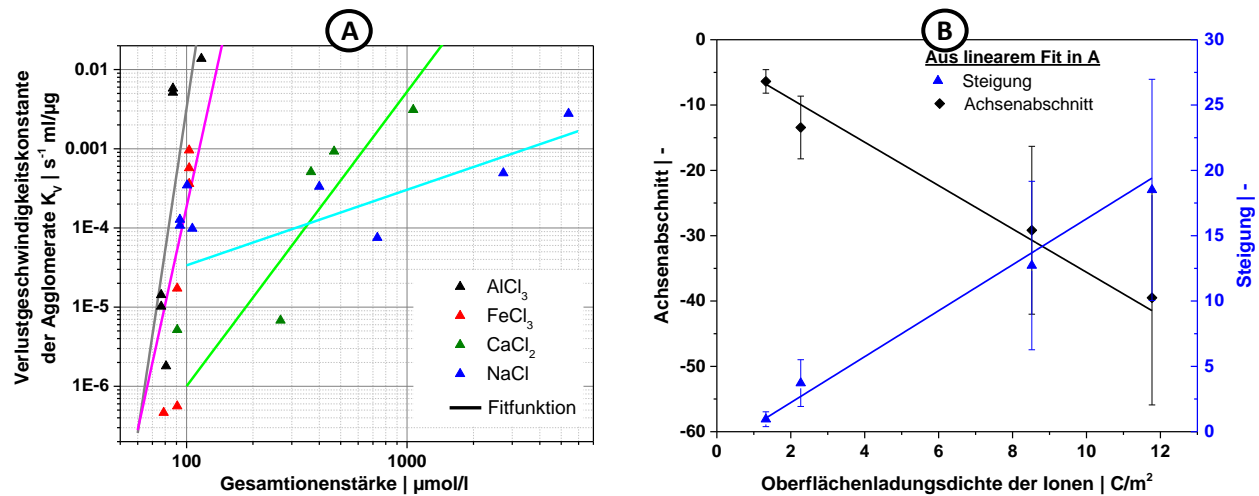


Abb. 94 Änderung der Verlustgeschwindigkeitskonstante der Agglomerate für verschiedener Kationen mit der Ionenstärke in doppelt logarithmischer Auftragung. B: Auftragung der aus A ermittelten Steigungen und Achsenabschnitte gegen die Oberflächenladungsdichte der einzelnen Ionenspezies.

Da sich die betrachteten Ionenspezies nicht nur in der Ladungszahl, sondern ebenfalls in der Ionengröße unterscheiden, wurde zum Vergleich der Ionensorten die Oberflächenladungsdichte der Einzelspezies berechnet. Diese ergibt sich aus der Ladungszahl  $Z$ , der Elementarladung  $e$  sowie dem Ionenradius  $r_{ion}$  gemäß:

$$\sigma_{ion} = \frac{Z \cdot e}{4 \cdot \pi \cdot r_{ion}^2} \quad \text{Gl. 49}$$

Wie in Abb. 93 B gezeigt, offenbart sich durch Auftragung von Steigung und Achsenabschnitt der linearen Trends aus Abb. 93 A, eine klare Abhängigkeit der Kinetik von der Oberflächenladungsdichte der Ionen.

Tab. 15 Aus Abb. 93 B resultierende Parameter zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten  $K_{Wachs}$  Gemäß Gleichung 50

	[m <sup>2</sup> /C]	Fehler		[1]	Fehler
$m_1$	-3,7	1,0	$n_1$	-2,0	0,4
$m_2$	-0,3	0,3	$n_2$	1,2	0,1

Mit dem linearen Zusammenhang der Steigung und des Achsenabschnitts der Geraden aus Abb. 93 A von der Oberflächenladungsdichte der Ionen, ist es somit möglich ein semiempirisches Modell zu konstruieren, welches die Abhängigkeit der Ionenspezies von der Oberflächenladungsdichte beschreibt. Dieses Modell ist mit Gleichung 50 bzw. den zugehörigen Parametern in Tab. 15 gegeben.

$$k_{Wachs} = 10^{(m_1 \cdot \sigma_{ion} + n_1)} \cdot IS^{(m_2 \cdot \sigma_{ion} + n_2)}$$

Gl. 50

Die gleiche Vorgehensweise konnte auch für die Verlustkonstante  $K_V$  durchgeführt werden, wobei die Ergebnisse in Abb. 94 dargestellt worden sind. Mittels Gleichung 48-50 ist es damit möglich die zeitliche Zunahme der Agglomeratspezies für bestimmte Agglomerationsbedingungen wie Agglomerationsdauer, Ionenkonzentration und Ionenspezies gemäß dem modifizierten Agglomerationsmodell von Leite et al. vorauszuberechnen [06 Lei]. Unter Zuhilfenahme des Modells können damit in Zukunft gezielt Agglomerationszeiten und Ionenstärken festgelegt werden, um einen gewünschten Agglomerationsgrad einzustellen. Dieser bestimmt wiederum Form und optische Eigenschaften der Agglomerate, weshalb im folgenden Abschnitt die Morphologie der Agglomerate und anschließend deren kolloidale Stabilität näher betrachtet werden. Allgemein ist eine derartige Methodik zur Herstellung von Agglomeraten dabei in der Literatur bisher nicht beschrieben, weshalb diese Verfahrensweise unter transientem Einsatz von  $\text{sc.CO}_2^{155}$  ein Novum darstellt.

### Form und Größe der Agglomerate

Um Eigenschaften der gebildeten Agglomerate näher zu untersuchen, sind die Agglomerate, welche bei unterschiedlichen  $\text{FeCl}_3$ -Konzentrationen hergestellt wurden, sowohl mittels ADC als auch TEM analysiert worden. Die Ergebnisse der ADC-Untersuchung sind in Abb. 95 A gezeigt.

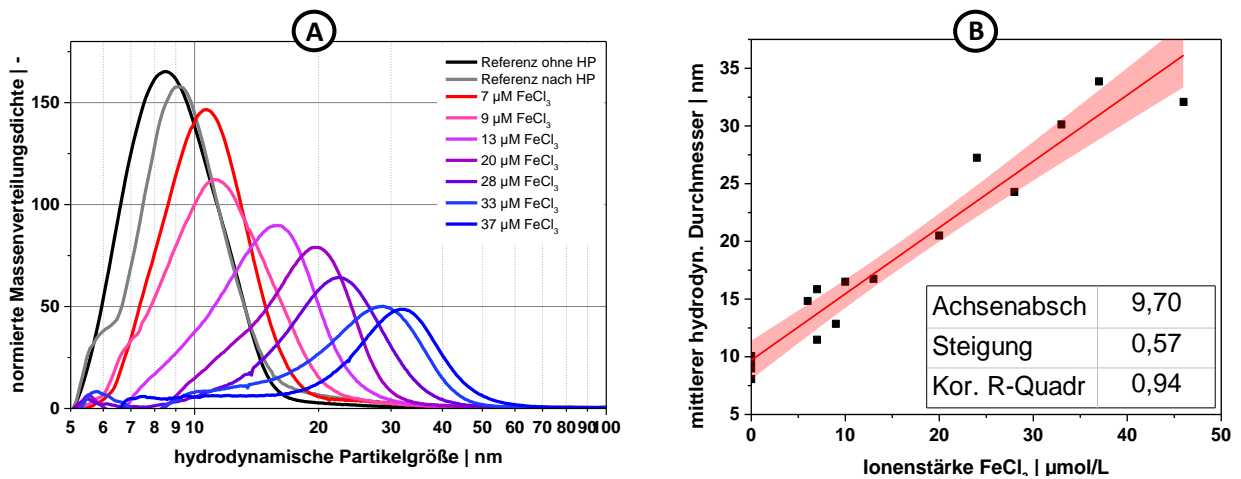


Abb. 95 A: Massengewichtete Partikelgrößenverteilung (ADC) eines AuNP-Kolloides nach Agglomeration unter 100 bar  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre (Auszug). B: Mittlere AuNP-Größe aus den in A gezeigten Verteilungsfunktionen.

Wie das Anwachsen der UV-VIS-Agglomeratbande in Abb. 91 A erwarten lässt, kommt es, abhängig von der eingesetzten Ionenstärke an  $\text{FeCl}_3$ , zu einer zunehmenden AuNP-Destabilisierung und Agglomeration unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre (100 bar | 40 °C), womit die Agglomeratgröße mit ansteigender  $\text{FeCl}_3$ -Ionenstärke zunimmt. Die Dauer der Versuche wurde entsprechend der kinetischen Daten in Abb. 91 A und B derart ausgewählt, dass der Versuch beendet wurde, sobald die Agglomeratbande maximal war und nicht weiter anstieg. Typischerweise war dies abhängig von der Salzkonzentration nach ca. 30-45 Minuten der

<sup>155</sup> Auch z.B. 10 bar  $\text{CO}_2$ -Druck sollten aufgrund des in Abb. 43 B gezeigten Zusammenhangs von  $\text{CO}_2$ -Druck und pH-Wert (siehe Seite 105) ausreichend sein, um die beschriebenen Agglomerationsprozesse zu initiieren.

Fall. Die in Abb. 95 A gezeigten massengewichteten Partikelgrößenverteilung (gemessen mittels ADC) stellen entsprechend die maximal bei der gewählten Ionenstärke einstellbaren Agglomeratgrößen dar. Diese Messdaten sind auf das Peakintegral (detektierte Gesamtmasse) normiert worden, weshalb die Peakhöhe mit zunehmender Peakbreite abnimmt (beachte logarithmische Skalierung der Abszisse). Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die hydrodynamische Primärpartikelgröße vor der Agglomeration massengewichtet  $d_{AuNP} = 9,2 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$  betrug. Würden z.B. 15 nm oder 30 nm große Primärpartikel verwendet werden, wären durchaus höhere Agglomeratgrößen zu erwarten. Derartige Versuche sind bisher jedoch nicht durchgeführt worden. In Abb. 95 B sind die mittleren Erwartungswerte der gemessenen Partikelgrößenverteilungen aufgetragen. Die größere Zahl an eingezeichneten Punkten in Abb. 95 B, verglichen zu Abb. 95 A, beruht darauf, dass in Abb. 95 A zur Übersicht nicht alle Messdaten gezeigt worden sind. Aus Abb. 95 B ist gut erkennbar, dass die Partikelgröße linear mit der gewählten Ionenstärke an  $\text{FeCl}_3$  korreliert und die Agglomeratgröße damit kontrolliert eingestellt werden kann. Es bleibt zu beachten, dass es sich bei der mittels ADC gemessenen Partikelgröße um die hydrodynamische Partikelgröße handelt, welche im Falle der Agglomerate eher als eine zum sphärischen Rotationsvolumen äquivalente Größe der Agglomerate zu interpretieren ist. Vor diesem Hintergrund sind einige Proben zusätzlich mittels TEM untersucht worden, um die Form der Agglomerate bzw. deren mittlere Aspektverhältnisse zu bestimmen. Das Aspektverhältnis ist dabei aus dem Verhältnis der größten und der kleinsten Ausdehnung des Nanopartikels berechnet worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abb. 96 für drei Proben zusammengefasst.

Die unbehandelte Referenzprobe zeigt dabei ein Aspektverhältnis nahe 1, wie es für die typischerweise sphärischen lasergenerierten Nanopartikel zu erwarten ist. Die in Abb. 96 A gezeigte anzahlgewichtete Partikelgrößenverteilung der unbehandelten Referenzprobe stimmt dabei gut mit in Abb. 95 A gegebenen massengewichteten hydrodynamischen Partikelgröße der unbehandelten Probe überein. Für das bei kleinen Ionenstärken ( $7 \mu\text{MFeCl}_3$ ) an  $\text{FeCl}_3$  mit 100 bar  $\text{CO}_2$  behandelte Goldkolloid zeigt sich in Abb. 96 B eine leichte Erhöhung des Aspektverhältnisses, wobei die Maxima der beiden Verteilungsfunktionen von minimaler und maximaler Längenausdehnung nur ca. 2-3 nm von einander abweichen. Dabei fällt jedoch auf, dass neben dem Anstieg der maximalen Längenausdehnung (in Rot) auch die minimale Ausdehnung (Schwarz) im Vergleich zur Referenzprobe (in Abb. 96 A) von 6,5 nm auf 8 nm angewachsen ist. Dies deutet darauf hin, dass neben der Bildung von Agglomeraten (durch temporäre Destabilisierung unter  $\text{CO}_2$  Atmosphäre) weitere Wachstumsprozesse (z.B. Ostwaldreifung) aufgetreten sein könnten<sup>156</sup>. Im Falle von AuNP spielt gemäß Mafune et al. die Ostwaldreifung im wässrigen Milieu, im Vergleich zur Koagulation, jedoch eine eher untergeordnete Rolle [02 Maf]. Gemäß den Ergebnissen von Michen et al. könnte es sich andererseits um Trocknungsartefakte bei der Präparation der TEM-Grits (durch auftropfen und eintrocknen des Kolloides) handeln [15 Mic]. Die Autoren konnten dabei zeigen, dass unter Zugabe von Bovin-Serum-Albumin (BSA), Trocknungsartefakte vermieden werden konnten. Im hier vorliegenden Fall wurde die Beladung der AuNP mit dem Peptid CE12W in Anlehnung an Gamrad et al. durchgeführt [14 Gam]. Hierbei wurden von jeder Probe ca. 10  $\mu\text{g}$  AuNP mit 10  $\mu\text{mol}$  des Peptids CE12W versetzt, um derartige Trocknungsartefakte auszuschließen.

<sup>156</sup> Das zeitgleiche Auftreten von Ostwaldreifung und Koagulationsprozessen wurde dabei bereits von Jendrzey et al. am Beispiel von Platinanopartikeln (PtNP) beschrieben [16 Jen].



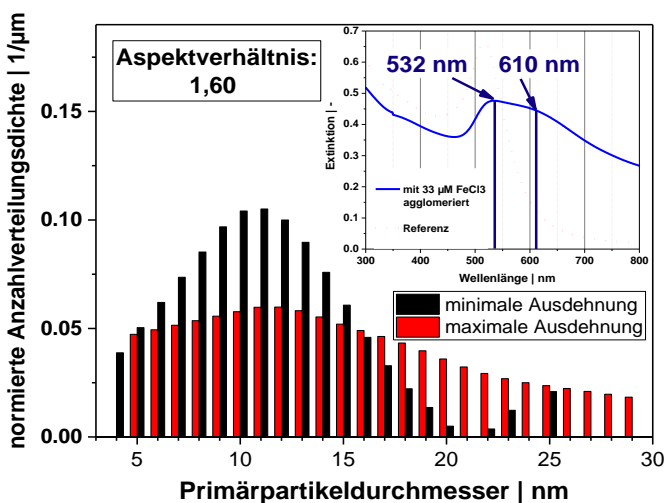
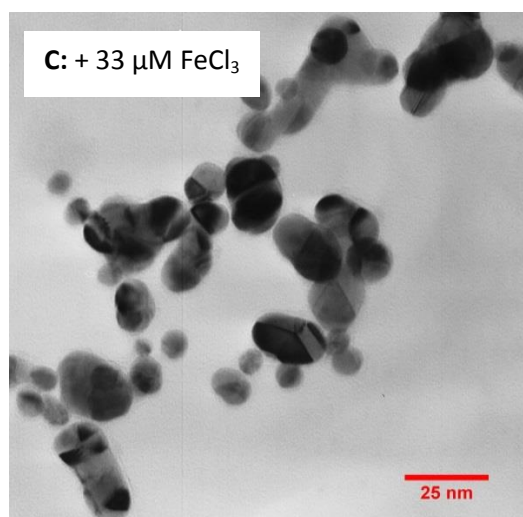
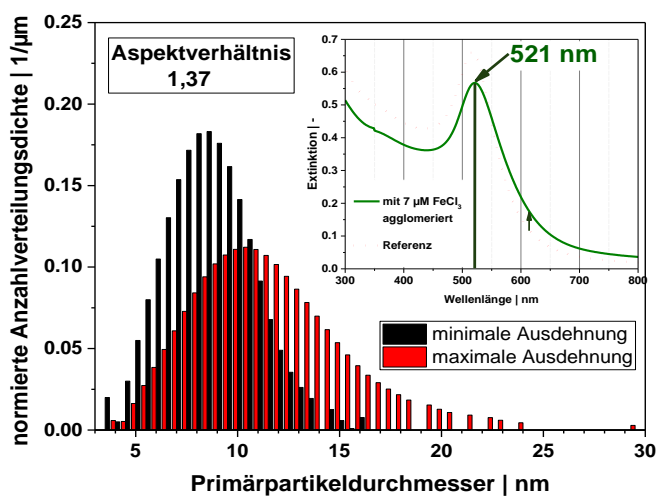
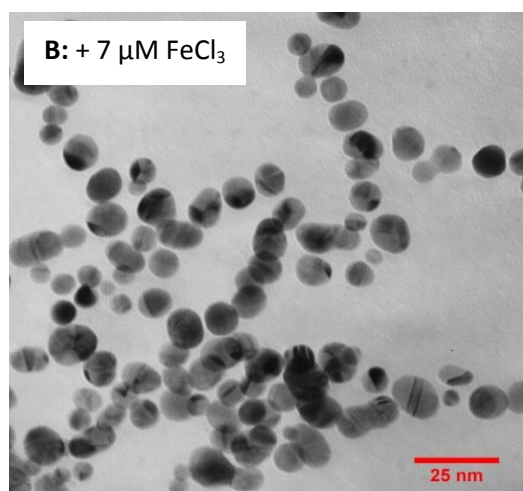
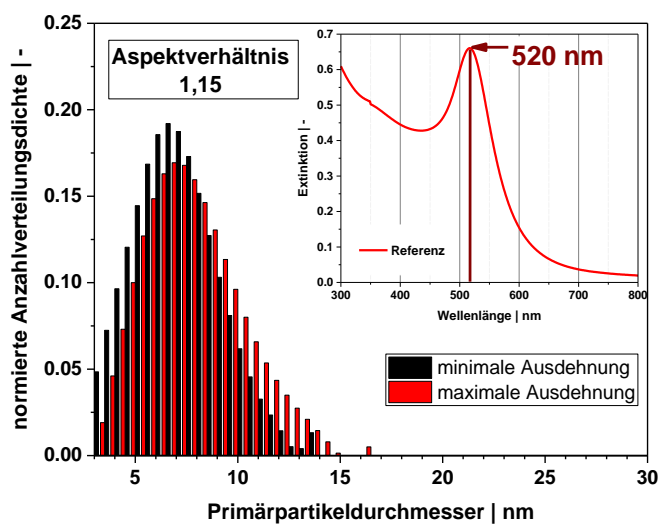
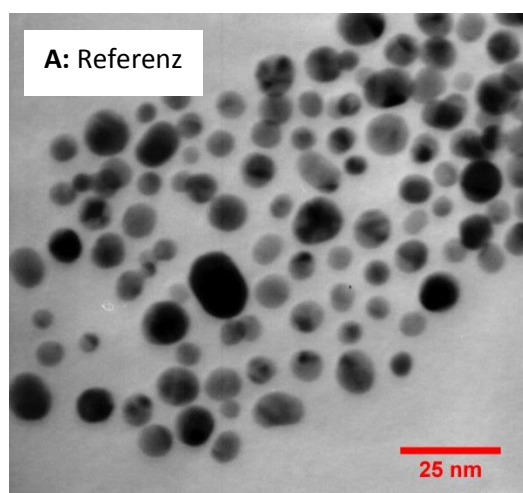


Abb. 96 TEM-Aufnahmen von agglomerierten AuNP-Nanopartikeln. Rechts: zugehörige Primärpartikelgrößenverteilungen der maximalen sowie minimalen Ausdehnung der Nanopartikel, sowie als Inset das UV-VIS-Spektrum der AuNP.



Entsprechend Abb. 96 B und C, sind jedoch mit zunehmendem Aggregationsgrad ebenfalls zunehmend Zwillingsdefekte innerhalb der AuNP-Aggregate zu erkennen. Solche Defekte deuten auf Prozesse hin, welche während der TEM-Messung durch den Elektronenstrahl bei ausreichend hoher Dosis auftreten können [06 Che] [13 Yuk]. Yuk et al. weisen diesbezüglich eine durch den Elektronenstrahl im TEM initiierte Bildung dieser Zwillingsgrenzen zwischen zwei aneinander angrenzender Partikel nach [13 Yuk]. Zusätzlich zeigen Chen et al., dass diese Sinterprozesse insbesondere bei Partikeln auftreten, deren Abstand kleiner als 1 nm beträgt, oder welche im direkten Kontakt (wie die im hier vorliegenden Aggregate) stehen [06 Che]. Im Falle von ligandenbeladenen Nanopartikeln diskutieren Chen et al., dass zuvor eine Entfernung der Liganden durch den Elektronenstrahl erforderlich ist, um einen Sinterprozess einzuleiten [06 Che]. Da die AuNP erst ligandenfrei (unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre) agglomeriert wurden, herrscht zwischen den Einzelpartikeln im Agglomerat ein direkter Kontakt, welcher (in Anlehnung an Yuk et al [13 Yuk]) im Elektronenstrahl des TEM die Bildung der in Abb. 96 B und C zu sehenden Zwillingsgrenzen ermöglicht. Da jedoch die AuNP vor der eigentlichen TEM-Messung zusätzlich mit dem Peptid CE12W funktionalisiert worden sind, tritt zwischen nicht agglomerierten AuNP gemäß Michen et al. keine zusätzliche Versinterung auf [15 Mic], womit die TEM-Bilder in Abb. 96 den tatsächlichen Agglomerationsgrad widerspiegeln.

In Bezug auf das UV-VIS-Signal, ist die Lage des Plasmonenresonanzpeaks bei AuNP mit Partikelgrößen unterhalb von 20 nm allgemein nur geringfügig durch Änderungen der Partikelgröße beeinflusst [00 Lin]. Damit wird für die beobachtete Lage des SPR Peaks (bei 520 nm), gezeigt im Inset von Abb. 96 A und B, im Vergleich zwischen Referenz und behandelter Probe (7  $\mu$ MFeCl<sub>3</sub>) nur eine marginale Verschiebung (von 520 nm auf 521 nm) beobachtet. Die Verschiebung befindet sich dabei im Messfehler des UV-VIS-Messgerätes ( $\Delta\lambda = 1$  nm). Im Bereich der Absorptionsbande von gebildeten Agglomeraten (550 – 650 nm) steigt die Extinktion durch die Entstehung der Agglomerate geringfügig an. Wird die Ionenstärke an zugegeben FeCl<sub>3</sub> noch weiter erhöht (siehe Abb. 96 C), wird das Agglomeratwachstum, wie in Abb. 95 A und B gezeigt wurde, deutlich verstärkt. In Bezug auf das UV-VIS-Signal der agglomerierten Probe ist der Extinktionspeak der Agglomerate (bei 610 nm) dabei fast genauso stark ausgeprägt wie der SPR-Peak der Primärpartikel (532 nm). Vergleichbare UV-VIS-Signale konnten diesbezüglich für chemisch hergestellte Gold-Nanostäbchen in der Literatur bei einem Aspektverhältnis von 1,6-1,8 beobachtet [97 Wan]. Zusätzlich dazu ist ein signifikanter Shift des SPR-Peaks der Primärpartikel hin zu 532 nm zu beobachten, welcher auf die Agglomeratbildung und die damit verbundene Dämpfung der SPR-Bande zurückzuführen ist [00 Lin]. Aus dem TEM-Bild ist dementsprechend sowohl ein Anstieg der minimalen als auch der maximalen Partikelgröße zu beobachten.

### Kolloidale Stabilität der Agglomerate

In Bezug auf eine Anwendung solcher Agglomerate, könnten die gezeigten Strukturen ideale Kandidaten für einen möglichen anschließenden Laser-Schmelzprozess darstellen [13 Tsu] [14 Reh], um die Agglomerate in Goldnanopartikelsphären mit 30-60nm Größe zu überführen. Goldsphären dieser Größe sind mittels Laserablation, aufgrund der begünstigten Fragmentierbarkeit von AuNP dieser Größenordnung (>30 nm) durch Folgepulse [14 Has-I] [11 Men-II] sowie limitierte Nukleations- und Wachstumszeiten von Nanopartikelclustern in der Kavitationsblase [09 Ame] [16 Rei], bisher nur schwer herstellbar. Damit ein solcher Schmelzprozess jedoch effektiv stattfinden kann, muss eine kolloidale Stabilität der Agglomerate gewährleistet werden [13 Tsu]. Diesbezüglich müssen demnach folgende Fragestellungen adressiert werden:

- **F0:** Wie wird die Stabilität der Agglomerate vom pH Wert nach der Druckbehandlung beeinflusst?
- **F1:** Haben physikalisch gelöste Restgase einen Einfluss auf die Stabilität der Agglomerate?

Hierzu wurden eine Reihe an Experimenten durchgeführt, bei denen sowohl verschiedene Zusätze als auch experimentelle Durchführungen unterschieden worden sind. In Bezug auf die Zusätze wurden die Proben jeweils mit unterschiedlichen Mengen an  $\text{FeCl}_3$  versetzt, sodass die Konzentration an Eisenionen entsprechend  $0\mu\text{M}$  |  $12\mu\text{M}$  |  $24\mu\text{M}$  |  $33\mu\text{M}$  betrug. Zusätzlich enthielten alle Kolloide bereits vorab eine  $\text{NaCl}$ -Konzentration von  $100\mu\text{M}$ , um bei der Laserablation monomodale AuNP kleiner  $10\text{ nm}$  zu erhalten [14 Mer]. Nach Verdünnung im Zuge der Zugabe der Eisenionen betrug die  $\text{NaCl}$ -Konzentration bei allen Proben noch  $66\mu\text{M}$ . Bei der Durchführung der Experimente wurden je Durchführungstyp alle vier Proben separat behandelt. Anschließend ist das UV-VIS-Signal aller Proben über 8 Tage hinweg verfolgt worden. Folgende Experimente wurden zur Klärung der Fragestellungen durchgeführt:

- |              |   |
|--------------|---|
| $\text{R}^+$ | positiv Referenz: Zugabe der in Abb. 97 angegebenen Zusätze ohne Druckaufgabe (pH-Wert 6,5)   |
| $\text{R}^-$ | negativ Referenz: wie $\text{R}^+$ jedoch unter zusätzlicher Zugabe von $3333\mu\text{M}$ $\text{HCl}$ (pH 2,5)   |
| $\text{N}_0$ | Durchführung des Hochdruckversuchs nach Zugabe der jeweiligen Zusätze bei 100 bar $\text{N}_2$ . Nach Beendigung des Versuchs wurde keine Entgasung durch Anlegen von Vakuum vorgenommen. (pH-Wert 6,5)                           |
| $\text{C}_0$ | Durchführung des Hochdruckversuchs nach Zugabe der jeweiligen Zusätze bei 100 bar $\text{CO}_2$ . Nach Beendigung des Versuchs wurde keine Entgasung durch Anlegen von Vakuum vorgenommen. (pH-Wert am Ende ca. 4,2)              |
| $\text{C}_1$ | Wie $\text{C}_0$ , jedoch wurde nach Beendigung des Versuchs ein anschließender Entgasungsschritt unter Anlegen von Vakuum bis 80 mbar für 10 min (kein Gasaustritt mehr beobachtet) durchgeführt (Regenerierung vom pH-Wert 6,5) |

In Bezug auf den darin erwähnten Entgasungsschritt, welcher nach der Entnahme des in der Druckzelle agglomerierten Kolloids durchgeführt wurde, hatte sich in Vorversuchen bereits gezeigt, dass dadurch (im Falle der Anwendung von 100 bar  $\text{CO}_2$ -Druck) der pH-Wert von etwa pH 4 auf den initialen Wert von ca. pH 6 regeneriert werden konnte. Dabei zeigte sich, dass die Entgasung möglichst schonend (ca. 100mbar/min) erfolgen sollte, da bei zu hohen Druckgradienten aufgrund der schlagartigen Gasfreisetzung eine erneute Änderung des UV-VIS-Signals beobachtet wurde. Im Falle der Verwendung von  $\text{N}_2$  als Druckmedium wurde selbst ohne anschließende Entgasung keine pH-Wert-Änderung im Vergleich zum Ausgangskolloid beobachtet.

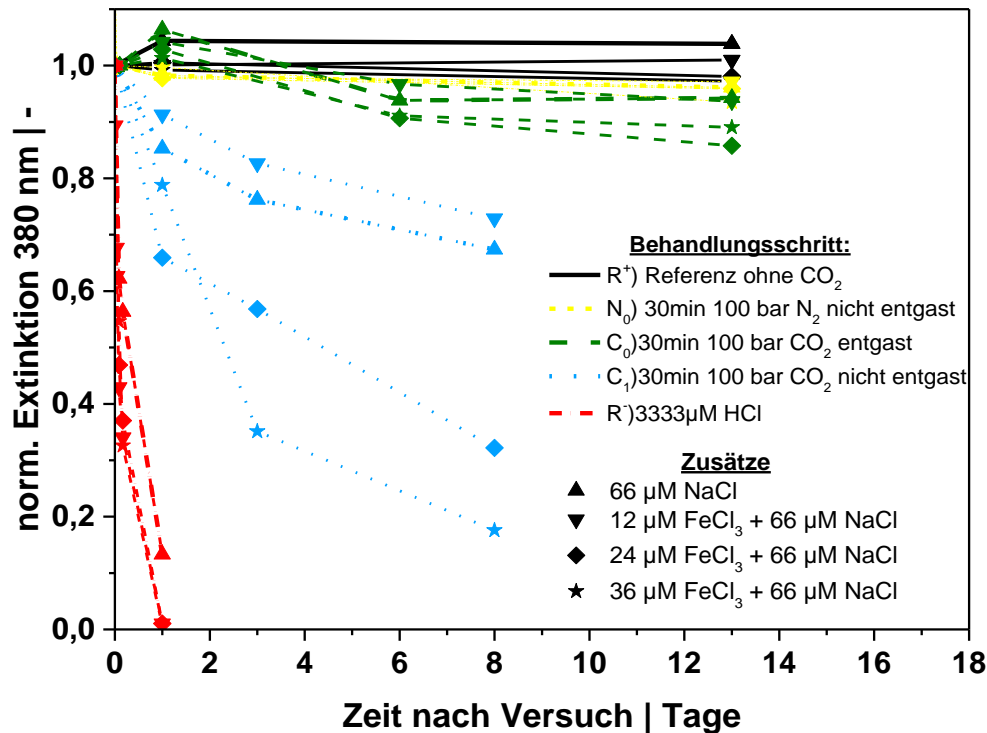


Abb. 97 Langzeitstabilität der AuNP-Agglomerate nach verschiedenen Behandlungsschritten

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abb. 97 zusammengefasst. Darin ist deutlich die Instabilität aller mit HCl versetzter Kolloide (R<sup>-</sup>) zu erkennen, welche im Wesentlichen, wie zu erwarten, aufgrund des geringen pH-Werts (pH 2,5) nach einem Tag weitestgehend ausgefallen waren. Im Falle der unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre agglomerierten Proben, welche nicht entgast wurden (C<sub>0</sub>) wird ebenfalls eine fortschreitende Instabilität der erhaltenen Agglomerate beobachtet. Die Agglomerationsgeschwindigkeit ist umso höher, je mehr FeCl<sub>3</sub> vorab zum Kolloid gegeben wurde. Der Grund für diese Beobachtung ist Abb. 98 durch die gezeigten Zetapotentiale (grüne Punkte) gegeben. Hierbei zeigt sich, dass diese Probe im Zuge des gemessenen pH-Wertes von pH 4,2, aufgrund von residual im Wasser gelösten CO<sub>2</sub> ein Zetapotentiale unterhalb der Stabilitätsgrenze aufweist. Das Zetapotentiale zeigt sich hierbei unabhängig von der Ionenstärke. Dennoch nimmt die zugehörige Debye-Länge ( $\frac{1}{\kappa}$ ) im Zuge der Proportionalität  $\frac{1}{\kappa} \sim \frac{1}{\sqrt{IS}}$  (entsprechend der DLVO-Theorie) gemäß einer reziproken Wurfelfunktion mit steigender Ionenstärke (IS) ab. Dementsprechend ist die in Abb. 97 beobachtete zunehmende Destabilität der nicht entgasten mit CO<sub>2</sub> behandelten Proben bei zunehmender Konzentration an FeCl<sub>3</sub> gemäß dem gemessenen Zetapotentiale sowie der DLVO-Theorie zu erwarten.

Entsprechend folgte der Schluss, dass durch eine Entfernung des CO<sub>2</sub>-Gases nach dem Öffnen der Zelle eine signifikante Stabilisierung der Kolloide ermöglichen sollte (C<sub>1</sub>). Wie aus Abb. 97 (blau) und Abb. 98 (blau) hervorgeht, konnte mit diesem Entgasungsschritt der Ausgangs-pH-Wert sowie das Zetapotentiale im Vergleich zu Referenz (Schwarz) wieder hergestellt werden. Entsprechend Abb. 97 zeigen die gebildeten Agglomerate eine gute Langzeitstabilität nach der Entgasung. Um entsprechend der Eingangs genannten Fragestellung F1 den Einfluss von physikalisch gelösten Gasen zu erarbeiten, wurde der Versuch N<sub>0</sub> durchgeführt. Entsprechend der Ergebnisse in Abb. 97 (Gelb) und Abb. 98 (Gelb) zeigen

diese Proben, im Vergleich zur Referenz (schwarz), keine Unterschiede. Bei beiden Behandlungsschritten ( $R^+$  und  $N_0$ ) wurde die Stabilität der Kolloide nicht verändert.

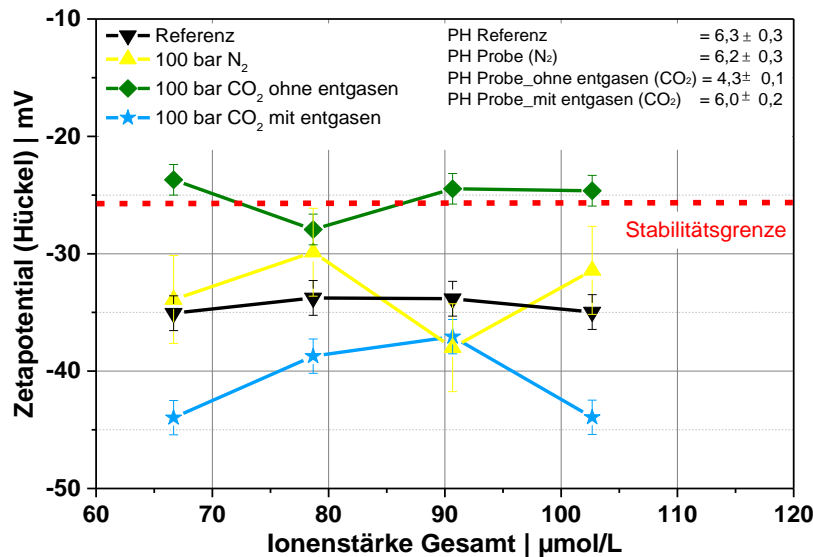


Abb. 98 Änderung des Zetapotentials mit der Ionenstärke bei unterschiedlichen Agglomerationsbedingungen (ohne Hochdruck = Referenz | 100 bar  $\text{CO}_2$  | 100 bar  $\text{N}_2$ ) sowie Nachbehandlungsschritte (mit bzw. ohne entgasen im Unterdruck)

Die Bildung von Agglomeraten trat in beiden Fällen nicht auf. Somit kann ein Einfluss von physikalisch gelösten Gasen auf die Stabilität ausgeschlossen werden. Im Falle des sowohl physikalisch gelösten als auch teilweise chemisch im Wasser absorbierten  $\text{CO}_2$  zeigt sich jedoch im Zuge der pH-Wert-Änderung ein signifikanter Einfluss auf die kolloidale Stabilität. Durch den Entgasungsschritt konnte diese Stabilität jedoch wieder regeneriert werden.

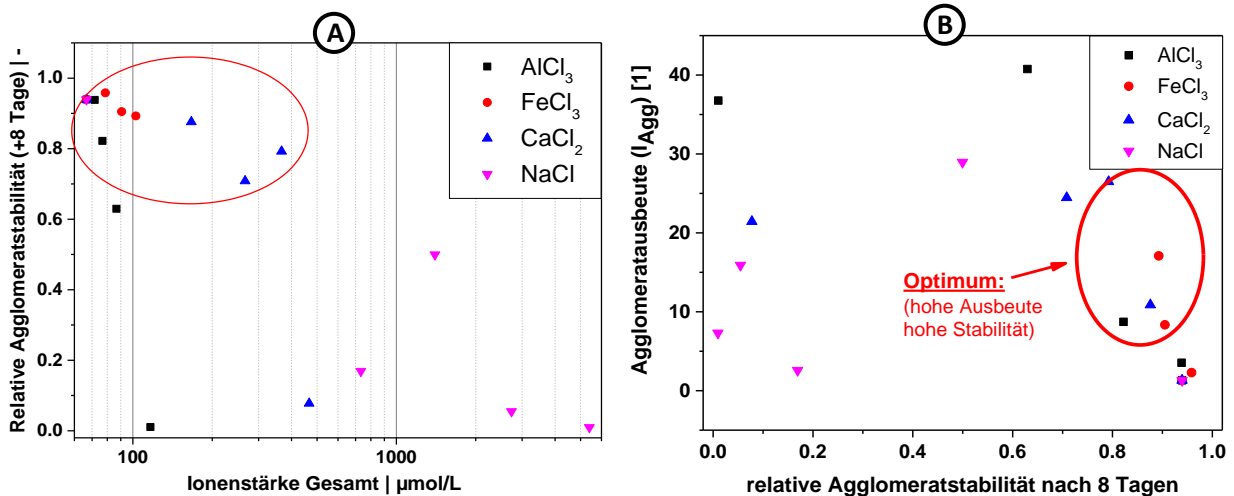


Abb. 99 A: Konzentrationsänderung / Stabilität der agglomerierten AuNP-Kolloide nach 8 Tagen (mit Entgasung). B: Effizienz der Agglomeratbildung als Auftragung von Ausbeute an Agglomeraten  $V_{\text{Max}}$  (Vergleiche Gleichung 48) gegen die in A gezeigte relative Agglomeratstabilität nach 8 Tagen

Die in Abb. 97 für  $\text{FeCl}_3$  gezeigten Stabilitätsmessungen (unter Anwendung von 100 bar  $\text{CO}_2$ ) wurden zusätzlich für die in Abb. 93 betrachteten ionischen Zusätze ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) nach Entgasen der Proben

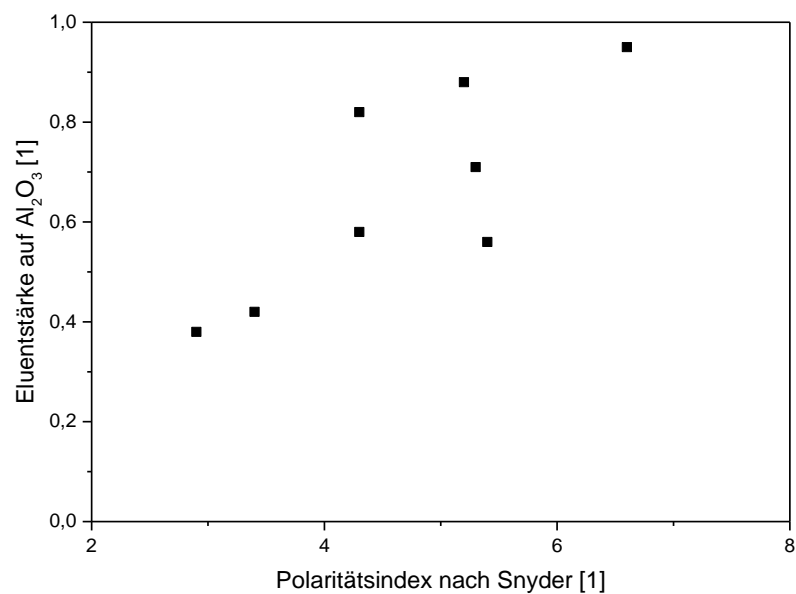
durchgeführt. Zur besseren Übersicht wurden die Stabilitätsänderungen über 8 Tage in eine relative Agglomeratstabilität umgerechnet. Hierzu wird der gemessene Extinktionswert bei 380nm nach 8 Tagen auf den gemessenen Extinktionswert direkt nach dem Entgasungsschritt bezogen ( $Ext_{380nm}(8\text{ Tage})/Ext_{380}^0$ ). Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Abb. 99 A zusammengefasst.

Im gewählten Konzentrationsbereich waren vor allem die mit Hilfe von  $AlCl_3$  (hohe Oberflächenladungsdichte) und  $NaCl$  (hohe notwendige Konzentration) agglomerierten Proben äußerst instabil. Die unter  $CO_2$ -Atmosphäre mittels  $FeCl_3$  und  $CaCl_2$  agglomerierten Proben zeigen eine gute Stabilität, wobei die mittels  $FeCl_3$  agglomerierten Proben im betrachteten Zeitraum fast überhaupt keine Konzentrationsänderung aufzeigen. Um eine bessere Auswahl treffen zu können, welche Ionenspezies sich besonders gut für die gezielte Agglomeration eignet, wurde in Abb. 99 B das aus dem kinetischen Modell resultierende maximale Agglomeratintegral gegen die Agglomeratstabilität aufgetragen. Dieses entspricht einem Äquivalent für die maximal erreichte Konzentration an Agglomeraten, bevor eine die Konzentrationsabnahme einsetzte. Gemäß Abb. 99 B liefern  $FeCl_3$ , sowie  $CaCl_2$  für die Agglomeration unter  $CO_2$ -Atmosphäre die größte Konzentration an Agglomeraten bei gleichzeitig hoher Stabilität. Diese scheinen eine optimale Oberflächenladungsdichte aufzuweisen. Entsprechend führen zu hohe Kationenoberflächenladungsdichten somit zum Ausbilden vieler Agglomerate bei gleichzeitig sehr geringer Stabilität nach dem Entgasen (hohe LD -  $AlCl_3$ ) während zu kleine Kationenladungsdichten sehr hohe Ionenkonzentrationen erfordern und gleichzeitig nur geringe Agglomeratausbeuten liefern.

Zusammenfassend konnte in diesem Abschnitt somit gezeigt werden, dass es unter Anwendung von sc.  $CO_2$  sowie der Zugabe definierter Mengen an unterschiedlichen Salzen (vorzugsweise  $FeCl_3$  oder alternativ  $CaCl_2$ ) möglich ist, eine kontrollierte Agglomeration von AuNP herbeizuführen. Die Agglomerationskinetik konnte dabei mit einem modifizierten Koaleszenzmodell von Leite et al. modelliert werden [10 Lei]. Durch einen nachgelagerten Entgasungsschritt kann anschließend die kolloidale Stabilität der gebildeten Agglomerate (getestet über 8 Tage) wiederhergestellt werden. Der für die hier durchgeführten Experimente gewählte  $CO_2$ -Druck betrug 100 bar. Da sich der pH-Wert von Wasser jedoch bei 10 bar kaum noch ändert, wären auch wesentlich geringere  $CO_2$ -Drücke ausreichend. Aus den Untersuchungen zeigte sich, dass die Effizienz der Agglomeratbildung bezogen auf die nachgelagerte Stabilität wesentlich von der Oberflächenladungsdichte der Kationen abhängt. Als besonders effiziente Agglomeratbildner stellten sich dabei  $FeCl_3$  (Oberflächenladungsdichte von  $\approx 8,5 \frac{C}{m^2}$ ) und  $CaCl_2$  (Oberflächenladungsdichte von  $\approx 2,2 \frac{C}{m^2}$ ) heraus. Gerade unter Anwendung von Calcium-Ionen (als typischer Bestandteil biologischer Nährmedien) zur kontrollierten Agglomeration und zum anschließenden Laserschmelzverfahren könnte dieses Verfahren insbesondere für biologische Anwendungen interessant sein. Die dabei herstellbaren 40 nm–60 nm ligandenfreien AuNP (bei Einsatz von ca. 15 nm Primärpartikeln) könnten hierbei zur Anwendung bei Raman-spektroskopischen Untersuchungen ( $\rightarrow$  Nahfelderhöhung / SERS) zum Einsatz kommen [12 Ame].

**Ergänzung zu Abschnitt 7.2.1****Tab. 16** Auflistung der Polaritätsindizes aus der Definition nach Snyder bzw. der Definition als Eluentstärke auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

Spezies	Polaritätsindex Snyder [00 Sch]	nach Eluentenstärke auf $\text{Al}_2\text{O}_3$ [11 Rei]
Wasser	9	>>1
Acetic Acid	6,2	>1
Methanol	6,6	0,95
Ethanol	5,2	0,88
Ethylacetat	4,3	0,58
2-Propanol	4,3	0,82
Aceton	5,4	0,56
Ethylether	2,9	0,38
Ethylenglycol	5,4	1,1
Methylen Chlorid	3,4	0,42
Pyridine	5,3	0,71

**Abb. 100** Auftragung der in Tab. 16 aufgelisteten Polaritätsindizes

### Erläuterungen zum Modell von Boyer et al.

Kernpunkt der Annahme ist eine getroffene Definition, welche eine Proportionalität zwischen einer dimensionslosen Kennzahl und der Polarität des Lösungsmittels gemäß folgendem Ansatz herstellt:  $\frac{1}{\kappa} \cdot x_{max} \equiv A_3 \cdot P$ . Dabei stellt  $\frac{1}{\kappa}$  die Debyelänge,  $x_{max}$  den Abstand zweier repulsiv wechselwirkender Partikel bei welchem das Lennard-Jones-Potential ein Maximum aufweist, sowie P die Polarität und  $A_3$  einen variabler Modellparameter dar [12 Boy]. Insgesamt beinhaltet das Modell drei Parameter welche im Folgenden als  $A_1 - A_3$  bezeichnet werden<sup>157</sup>. Die Formel der Modellfunktion ist mit in Abb. 37 A gezeigt.

Da  $A_1, A_2$  und  $A_3$  direkt von einander abhängig sind, musste vorab ein Parameter basierend auf physikalischen Kenngrößen festgelegt werden, um die Zahl an Freiheitsgraden zu verringern. Hierzu wurde  $A_2$  ausgewählt, welcher entsprechend dem Modell von Boyer et al. das Verhältnis zwischen der potentiellen NP Energie bei unendlich großem Nanopartikelabstand und dessen thermischer Energie während der Nanopartikelentstehung beschreibt.  $A_2$  ist durch folgende Gleichung definiert [12 Boy]:

$$A_2 = \frac{2 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot r_{NP} \cdot (\psi_S)^2}{k_B \cdot T_{NP}} \quad \text{Gl.} \quad 51$$

Mit  $\varepsilon_0$  als Dielektrizitätskonstante,  $\varepsilon_r$  als Permittivität des Solvens,  $k_B$  als Boltzmann-Konstante,  $r_{NP}$  als Nanopartikelradius,  $T_{NP}$  als Nanopartikeltemperatur und  $\psi_S$  als Oberflächenpotential des Nanopartikel. Die Nanopartikeltemperatur  $T_{NP}$  wurde in Anlehnung an [12 Maf] unter der Annahme einer rapiden Nanopartikelkühlung mit der Solvenstemperatur während der ersten 100 ns gleichgesetzt [12 Boy]. Da beim Überschreiten der Spinodalttemperatur (z.B. 550 K für Wasser) der Flüssigkeit eine schlagartige Verdampfung resultiert, ist eine Temperatur der Flüssigkeit oberhalb dieser Grenztemperatur (550 K) unwahrscheinlich [12 Maf]. Entsprechend wurde Temperatur der Nanopartikel während des Wachstumsprozesses zu  $T_{NP} = 550 \text{ K}$  angenommen. Der resultierende Nanopartikelradius  $r_{NP}$  konnte wiederum aus der für die Ablation in Aceton gemäß Abb. 44 A gefundenen Partikelgröße von  $r_{NP} = \frac{6,86 \text{ nm}}{2} = 3,43 \text{ nm}$  entnommen werden (im Vergleich dazu  $r_{NP} = 6 \text{ nm}$  [12 Boy]). Zur Abschätzung des Oberflächenpotentials  $\psi_S$  bezogen sich Boyer et al. auf Angaben der Mafune-Gruppe ( $\psi_S = 0,12 \text{ V}$ ) [06 Maf] [12 Boy]. Da das Oberflächenpotential jedoch mit unterschiedlichen Ablationsbedingungen, Solventien und Partikelspezies variieren kann, ist das Oberflächenpotential in dieser Arbeit mit dem Zetapotential der AuNP aus Abschnitt 6.3.1 separat berechnet worden. Die Abschätzung des Oberflächenpotentials erfolgte dabei anhand der Oberflächenladungsdichte, welche sich mit Hilfe des Modells von Ohshima (Gleichung 6) aus dem in Abb. 34 A dargestellten Zetapotential bei pH 7 ( $\zeta_{AuNP, pH7} \approx -56 \text{ mV}$ ) berechnet. Basierend auf der in Gleichung 52 dargestellten Graham-Gleichung konnte dann die vorab ermittelte Oberflächen-ladungsdichte ( $\Psi_{AuNP} = -0,0144 \frac{\text{C}}{\text{m}^2}$ ) in ein Oberflächenpotential (bei  $IS = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$  und  $T = 298 \text{ K}$ ) von  $|\psi_{0,AuNP}| = 0,55 \text{ V}$  umgerechnet werden. Da sich diese Werte auf Wasser beziehen, wurde vereinfachend angenommen, dass diese direkt auf die anderen Lösungsmittel übertragen werden können.

$$\Psi_{AuNP} = \sqrt{8 \cdot IS \cdot N_A \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_R \cdot k_B \cdot T} \cdot \sinh\left(\frac{e \cdot \psi_S}{2 \cdot k_B \cdot T}\right) \quad \text{Gl.} \quad 52$$

<sup>157</sup> Bei Boyer et al. als  $\alpha, \beta, \gamma$  bezeichnet [12 Boy]

Durch Einsetzen der vorab abgeschätzten Kenngrößen in Gleichung 51 ergibt sich ein Wert von  $A_2 = 608$ . Diese Größe wurde entsprechend als physikalischer Modellparameter bei der Anpassung der Daten in Abb. 44 A festgelegt. Gemäß dem darin gezeigten Plot, können die Messergebnisse durch das Modell ausreichend gut wiedergegeben werden. Im Vergleich der in Abb. 44 A ermittelten Modellparameter für  $A_1$  und  $A_3$  mit den von Boyer et al. gefundenen Ergebnissen zeigen sich signifikante Unterschiede [12 Boy]. Diese lassen sich im Wesentlichen auf die verschiedenen, verwendeten Laser- und Nanopartikelsysteme zurückführen. Hierbei wurden von Boyer et al. Cobalt-NP mittels fs-Lasern ( $\lambda = 800$  nm) hergestellt, während im vorliegenden Fall AuNP mittels ns-Laser ( $\lambda = 1064$  nm) produziert wurden. Zusätzlich waren die hier eingesetzten Pulsenergien der Nanosekundenpulse mit  $25,7 \text{ mJ}^{158}$  etwa um den Faktor 30 größer als die von Boyer verwendeten fs-Pulse.

Obwohl von Boyer et al. nicht näher diskutiert, erkennt man bei genauer Betrachtung der Herleitung des Modells, dass dem Parameter  $A_1$  eine gesonderte Bedeutung zugeschrieben werden kann. Im Folgenden wird dabei gezeigt werden, dass dieser Parameter gleichbedeutend mit einer Maßzahl für die während der Koagulation von Primärpartikeln verschwindende Anzahl an Nanopartikeln ist (vgl. Gleichung 17).

Gemäß Boyer et al. gilt für die Koagulationskinetik bzw. die Änderung in der Anzahl an Nanopartikeln nach einem Laserpuls „N“ die Differentialgleichung der Form  $\frac{\delta N}{\delta t} = -K_a \cdot N^2 \cdot H \cdot X$ , wobei X den Volumenanteil darstellt, in welchem das Wachstum stattfindet, während H von Boyer et al. mit der Bindungseffizienz zwischen Atomen bei einer Kollision zweier Cluster gleichgesetzt wird. Dementsprechend nimmt die Zahl an Atomen bzw. Nanopartikelclustern während der Koagulationszeit „t“ durch Koaleszenz ab. Nach Integration der Differentialgleichung ergibt sich für die relative Änderung der initial vorliegenden Menge an Nanopartikelkeimen (gegeben als  $\frac{N_0 - N_1}{N_0}$ ) der Zusammenhang  $\frac{N_0 - N_1}{N_0} = K_a \cdot H \cdot X \cdot t$ . Nach Einsetzen der in [12 Boy] gegebenen Definition der kinetischen Geschwindigkeitskonstante  $K_a^{159}$  (für Partikel-Koagulation) sowie Vergleich mit der dort ebenfalls zu entnehmenden Definition des Parameters  $A_1^{160}$ , dass  $A_1 = (N_0 - N_1) \cdot e^{-(\psi_r/k_B \cdot T)}$  beschreibt. Dabei kann gezeigt werden dass unter den bereits angestellten Annahmen  $e^{-(\psi_r/k_B \cdot T)} \approx 1$  gilt<sup>161</sup>. Damit stellt der Parameter  $A_1 = (N_0 - N_1)$  eine qualitative Maßgröße für die absolute Änderung der Nanopartikelanzahl während der Koagulationsphase dar, welche wiederum stark von der Zahl an Nanopartikeln bzw. der ablatierten Masse und damit von den gewählten Laserparametern abhängt (folglich andere Werte in [12 Boy]).

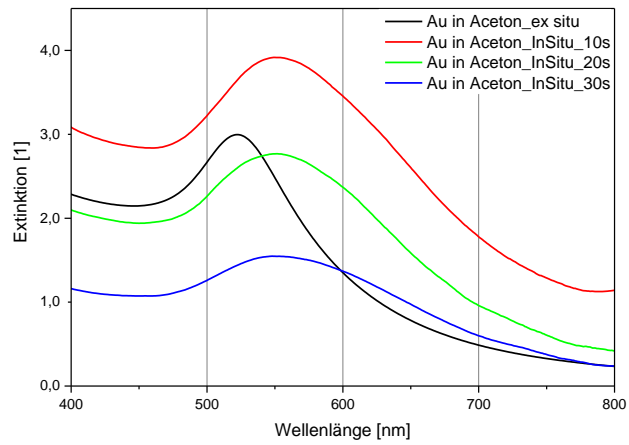
<sup>158</sup> bei 25,7 W und 1000 Hz, entspricht einer Fluenz im Fokus von  $\approx 67,6 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$  | Strahlfläche  $\approx 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^2$

<sup>159</sup>  $K_a = \frac{8 \cdot k_B \cdot T}{3 \cdot \mu} \cdot e^{-(\psi_0/k_B \cdot T)}$

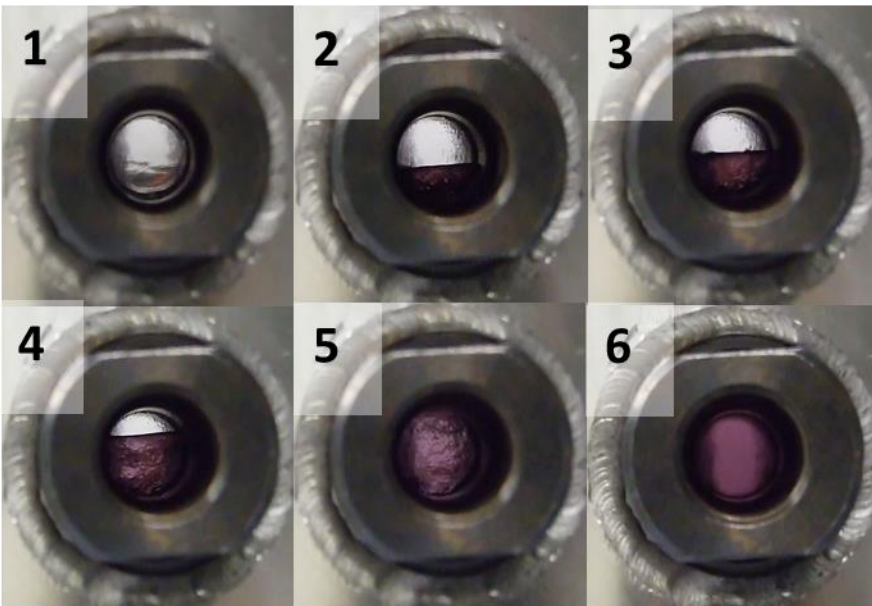
<sup>160</sup>  $A_1 = \frac{8 \cdot k_B \cdot T}{3 \cdot \mu} \cdot e^{-(\psi_0/k_B \cdot T)} \cdot H \cdot X \cdot N_0 \cdot t \cdot e^{-(\psi_r/k_B \cdot T)} = K_a \cdot H \cdot X \cdot N_0 \cdot t \cdot e^{-(\psi_r/k_B \cdot T)} = (N_0 - N_1) \cdot e^{-(\psi_r/k_B \cdot T)}$

<sup>161</sup>  $\psi_r$  entspricht an dieser Stelle der in Gleichung 5 gegebenen Abstoßung der Nanopartikel. Gemäß Boyer et al. kann  $\psi_r$  durch  $\psi_r = 2 \cdot \pi \cdot \varepsilon \cdot r_{NP} \cdot \Psi_{AuNP}^2 \cdot e^{-(\kappa \cdot x)}$  approximiert werden. Im Falle von Nanopartikelclustern ( $r_{NP} \approx 10^{-9} \text{ m}$ ), der angenommenen Oberflächenladungsdichte ( $\Psi_{AuNP} = -0,0144 \frac{\text{C}}{\text{m}^2}$ ) sowie einem zur Debye-Länge vergleichbaren Partikelabstand ( $\frac{1}{\kappa} \approx x$ ) folgt  $\psi_r \approx 2 \cdot \pi \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{C}}{\text{V} \cdot \text{m}} \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot 10^{-4} \frac{\text{C}}{\text{m}^2} \cdot e^{-1} \approx 10^{-24} \text{ J}$ , womit unter Berücksichtigung von  $k_B \cdot T_{NP} \approx 1,4 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 550 \text{ K} \approx 10^{-21} \text{ J}$  folgt, dass  $e^{-(\psi_r/k_B \cdot T)} \approx 1$  ist



**Ergänzung zu Abschnitt 7.2.2**

**Abb. 101** Extinktion nach Überführung bei unterschiedlichen Rührdauern. Optimum 20s da hierbei das Ergebnis äquivalent zur Konzentration vor dem Hochdruckversuch ausfällt.



**Abb. 102** Bilder von der stattfindenden Überführung der AuNP in sc.CO<sub>2</sub> im Zuge des Rührprozesses

**Ergänzung zu Abschnitt 7.2.3****Charakterisierung SiO<sub>2</sub>**

Tab. 17 Übersicht über das ermittelte Porenvolumen und Schüttungsvolumen des SiO<sub>2</sub> aus Abschnitt 7.3.1. Der relative Fehler der Adsorptionsmessung (Porenvolumen) betrug gemäß einer dreifach Messung zu 8,1%. Der statistische Fehler des Schüttungsvolumen entspricht dem mittleren statistischen Fehler ermittelt aus der dreifach Messung von fünf verschiedenen Materialien.

Material	Porenvolumen (DFT) [cm <sup>3</sup> /g]	Schüttungsvolumen [cm <sup>3</sup> /g]
SP120	1,013 ± 0,081	2,32 ± 0,09
SBA15	1,266 ± 0,101	10,00 ± 0,09
SG60	n.A.	0,81 ± 0,09

**Berechnung zur Sedimentationsgeschwindigkeit im Zentrifugalfeld des Rührers**

Da das Zellinnenvolumen stark einer Zylinderform ähnelt, und der Magnetstabrührer mit seiner ebenfalls zylindrischen Geometrie eine Mischform aus Axial und Radialrührer darstellt, könnte eine Ursache für die beobachtete Konzentrationsabnahme während des Rührvorgangs, an einer nach außen gerichteten Zentripetalkraft liegen, welche im Zuge der Rührwirkung auf die Teilchen wirken kann. Damit wäre eine Ansammlung der Nanopartikel in der Nähe der Wandung vorstellbar, womit diese im Rührbereich nicht mehr sichtbar wären. Um die Möglichkeit einer radialen Sedimentation der Nanopartikel zu prüfen, wurde die Sedimentationszeit unter den gegebenen Rührbedingungen mit Hilfe der Svedberg-Gleichung in Verbindung mit der Stokes-Einstein-Beziehung abgeschätzt. Aus der Zusammenführung beider Gleichungen wird folgende Gleichung erhalten:

$$w_p(r) = \frac{\delta r}{\delta t} = \frac{\rho_{Au} - \rho_{sc.CO_2}}{18 \cdot \eta_{Fluid}} \cdot d_{Au}^2 \cdot \omega^2 \cdot r \quad \text{Gl. 53}$$

Wobei im vorliegenden Fall  $w_p$  die Sedimentationsgeschwindigkeit der AuNP,  $\rho_{Au}$  die Dichte der AuNP,  $\rho_{sc.CO_2}$  die Dichte des sc.CO<sub>2</sub>,  $\eta_{sc.CO_2}$  die Viskosität des sc.CO<sub>2</sub>,  $\omega$  die Kreisfrequenz des Rührers,  $d_{Au}$  den Durchmesser der AuNP und  $r$  der Abstand des Teilchens vom Mittelpunkt der Messzelle darstellt. Durch Integration der Gleichung im Intervalle von  $r_i$  bis  $r_a$  kann die Partikelgrößenabhängige Sedimentationszeit  $t_{Sed}$  errechnet werden [09 Sti]:

$$t_{Sed} = \frac{18 \cdot \eta_{sc.CO_2}}{\rho_{Au} - \rho_{sc.CO_2}} \cdot \frac{1}{d_{Au}^2 \cdot \omega^2} \cdot \ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right) \quad \text{Gl. 54}$$

Das Ergebnis der Berechnung ist in Tab. 18 zusammengefasst. Die Berechnung erfolgte dabei unter sehr konservativen Annahmen ( $d_{Au} = 20 \text{ nm}$ ,  $r_i = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ ). Das Ergebnis der Berechnung zeigt jedoch, dass die Sedimentationsdauer um fast 2 Größenordnungen über der in Abb. 47 A beobachteten Abklingdauer von typischerweise 10 Minuten liegt. Dementsprechend ist ersichtlich, dass die abnehmende Nanopartikelkonzentration zwar eindeutig wie in Abb. 45 und Abb. 48 zu sehen durch den Rührvorgang ausgelöst wird, die Kinetik jedoch nicht durch die Zentrifugalwirkung des teilweise bzw. vollständig radialfördernden Rührorgans erklärbar ist.

Tab. 18 Parameter zur Abschätzung der AuNP-Sedimentationsdauer im hypothetischen Zentrifugalfeld des Rührers

Rührerdrehzahl	$N$	450	$RPM$
Kreisfrequenz	$\omega$	47,1	$1/s$
Partikelradius	$d_{Au}$	20	$nm$
Dichte AuNP	$\rho_{Au}$	19,32	$g/cm^3$
Dichte $CO_2$ $\rho_{CO_2}$	$\rho_{sc.CO_2}$	0,839	$g/cm^3$
Viskosität $CO_2$ $\eta_{CO_2}$	$\eta_{sc.CO_2}$	$7,83 \cdot 10^{-5}$	$Pa \cdot s$
Innerer Radius	$r_i$	$5 \cdot 10^{-3}$	$m$
Äußerer Radius	$r_a$	$1 \cdot 10^{-2}$	$m$
Sedimentationsdauer	$t_{sed}$	992	$min$

### Ergänzung Sedimentationskriterium und Rührgeschwindigkeit

Die allgemeine Definition der Newton-Zahl kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$Ne = \frac{P_{Rühr}}{\rho_{Fluid} \cdot N^3 \cdot d_{Rühr}^5} \quad \text{Gl.} \quad 55$$

Die Sinkgeschwindigkeit eines sedimentierenden Partikels bzw. der wirkende Kraftvektor kann direkt aus der Differenz von Gewichtskraft und Auftriebskraft ermittelt werden, womit sich die Sinkleistung  $P_{Sink}$  entsprechend Gleichung 56 ergibt.

$$P_{Sink} = (\rho_{Fest} - \rho_{Fluid}) \cdot (\varphi_V \cdot V_{Zelle}) \cdot g \cdot w_{sed} \quad \text{Gl.} \quad 56$$

Wobei  $\varphi_V$  hier den Feststoffanteil im Volumen  $V_{Zelle}$  beschreibt.  $w_{sed}$  beschreibt an dieser Stelle wiederum die realistische Schwarmsedimentationsgeschwindigkeit.

Einenkel et al. legten als Suspenderkriterium fest, dass eine ausreichende Suspension genau dann erreicht wurde, wenn die vom Rührer eingetragene Leistung, der Sedimentationsleistung entspricht, also wenn  $P_{Rühr} = P_{Sink}$  gilt [77 Ein]. Durch Anwendung dieser Annahme und Einsetzen von Gleichung 56 in Gleichung 55 erhält man als Definition der minimalen Rührerdrehzahl entsprechend den in Gleichung 22 auf Seite 122 angegebenen Zusammenhang. Dieser wurde bei der Festlegung der optimalen Dispergierbedingungen der  $SiO_2$ -Mikropartikel in der Hochdruckzelle verwendet. Hierbei wurde die Newton-Zahl genau auf den Wert  $Ne = 1$  festgelegt [77 Ein] [08 Mül].

Hintergrund dieser Festlegung ist die für Sedimentationsprozesse geltende Definition der Newton Zahl welche mit  $Ne = \frac{F_W}{\rho_{Fluid} \cdot w_{sed}^2 \cdot d_p^2}$  gegeben ist. Mit  $Ne = 1$  folgt damit, dass die Widerstandskraft  $F_W$  und die Trägheitskraft des Partikels gleich groß ausfallen womit der Partikel unter diesen Bedingungen genau in Schwebelage gehalten wird.

---

**Ergänzung zu Abschnitt 7.3.1****Herstellung von SBA 15 und Grafting mit Zinkmonolage**

Die Herstellung des SBA 15 sowie die Funktionalisierung mit einer Zink-Monolage („Grafting“) erfolgte im Arbeitskreis von Frau Dr. Jennifer Strunk und wurde durch die Mitarbeiterin Alina Mateblowski durchgeführt. Zu Beginn wurden 8 g Pluronic P123 (Sigma-Aldrich, Produktnummer :435465) in 60 mL MilliQ-Wasser gelöst und mit 120 mL HCl-Lösung (2 mol/L) angesäuert. Anschließend wurde die Lösung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei 40°C temperiert. Danach wurden 16,8 mL TEOS (Sigma-Aldrich, 98% Reinheit) zugeben und für 24 Stunden bei 40°C gerührt. Nachdem das Gefäß luftdicht verschlossen wurde, erfolgte eine Alterung für 48 Stunden bei 100°C im Trockenschrank. Nach der Alterung wurde das SBA-15 abfiltriert und 3-mal mit 30 mL MilliQ-Wasser gewaschen und kalziniert (Kalzinierungsprogramm: synthetische Luft 100 mL/min mit 1 K/min auf 350°C, eine Stunde halten, mit 1 K/min auf 550°C und dann für 6 Stunden halten).

Zur Funktionalisierung des SBA 15 mit einer Zink-Monolage wurde das SBA 15 erneut für 12 h bei 120°C unter Vakuum getrocknet. 0,94 g des Zn(acac)<sub>2</sub>-Precursor (Sigma-Aldrich mit 99,9995% Reinheit) wurden anschließend unter Vakuum in einer Glovebox in 30 mL wasserfreiem Toluol gelöst und das SBA 15 mittels Schlenktechnik in die Lösung überführt. Die Suspension wurde bei 50°C für 5 h gerührt und im Anschluss 3 mal mit je 50 mL Toluol gewaschen, mittels Vakuum getrocknet und im Argongegenstrom ins Kalzinierschiffchen überführt. Abschließend erfolgte die Kalzinierung der Probe (Kalzinierungsprogramm: Stickstoff 100 mL/min mit 1 K/min auf 250°C, eine Stunde halten, umschalten auf synthetische Luft 100 mL/min mit 1 K/min auf 400°C aufheizen und 6 Stunden halten)

## Ergänzung zu Abschnitt 7.3.2

## Charakterisierung der Fragmentierten AuNP in Aceton

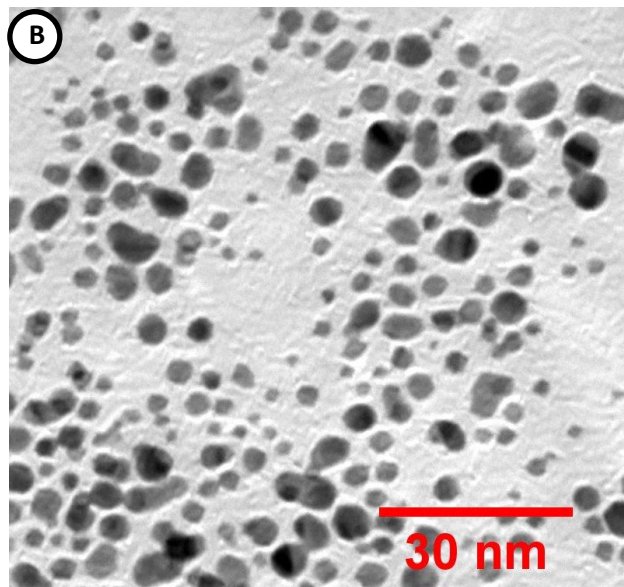
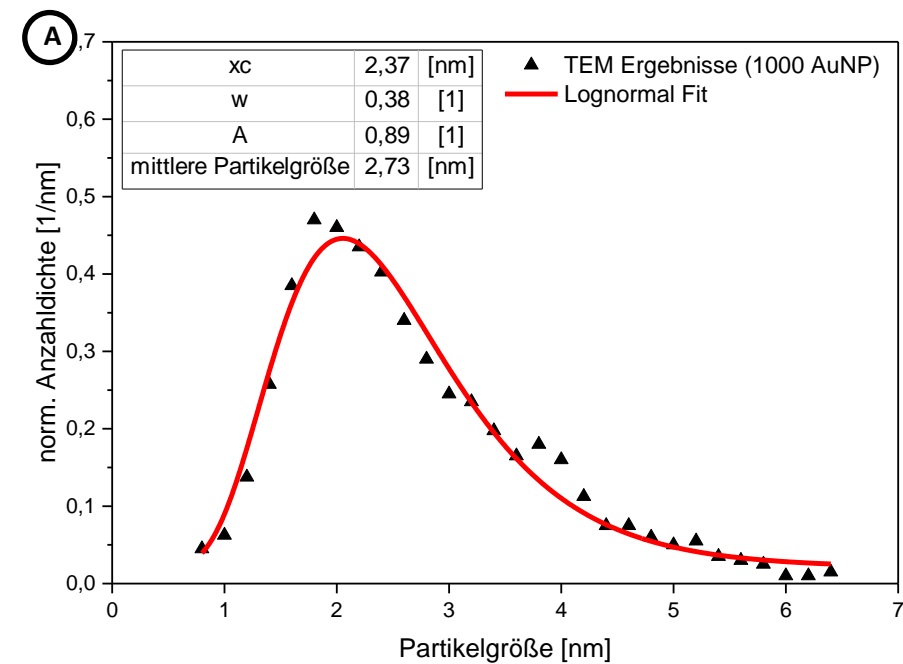
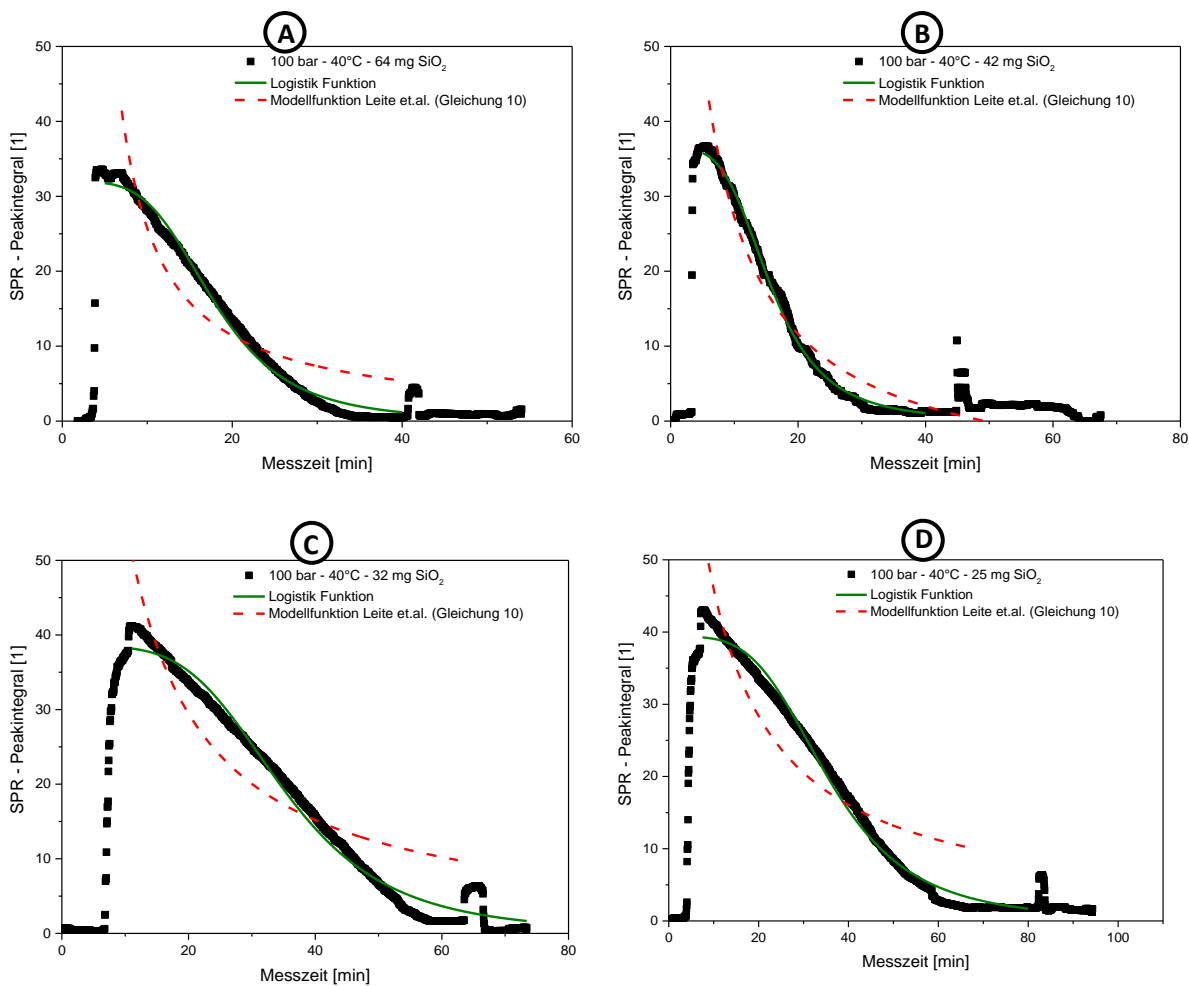


Abb. 103 A: Anzahlgewichtete Partikelgrößenverteilung von AuNP in Aceton ermittelt aus TEM-Bildern (1000 Partikel). Diese AuNP wurden bei der überkritischen Trägereingabe in  $\text{SiO}_2$ -Poren verwendet. B: Repräsentative TEM-Aufnahme der AuNP.

### Daten-Fit der Abklingfunktion während der Trägerung der AuNP an porösem SiO<sub>2</sub>



**Abb. 104** Vergleich der Güte des Daten-Fits der Messdaten aus der SiO<sub>2</sub>-Trägerung in Abschnitt 7.3.2 unter Verwendung einer Logistik-Funktion aus Gleichung 24 (Abschnitt 7.3.2) bzw. dem Modell gemäß Leite et al. aus Gleichung 19 (Abschnitt 7.2.3).

## Ergänzungen zu Abschnitt 7.3.3

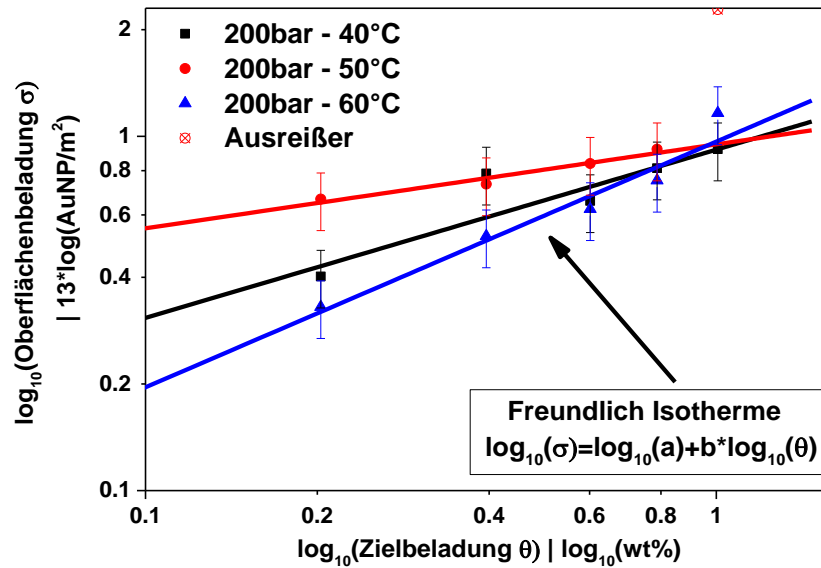


Abb. 105 Ergebnisse aus Abb. 58 auf Seite 130 in doppelt logarithmischer Auftragung zur Verifizierung der Linearität der Messdaten

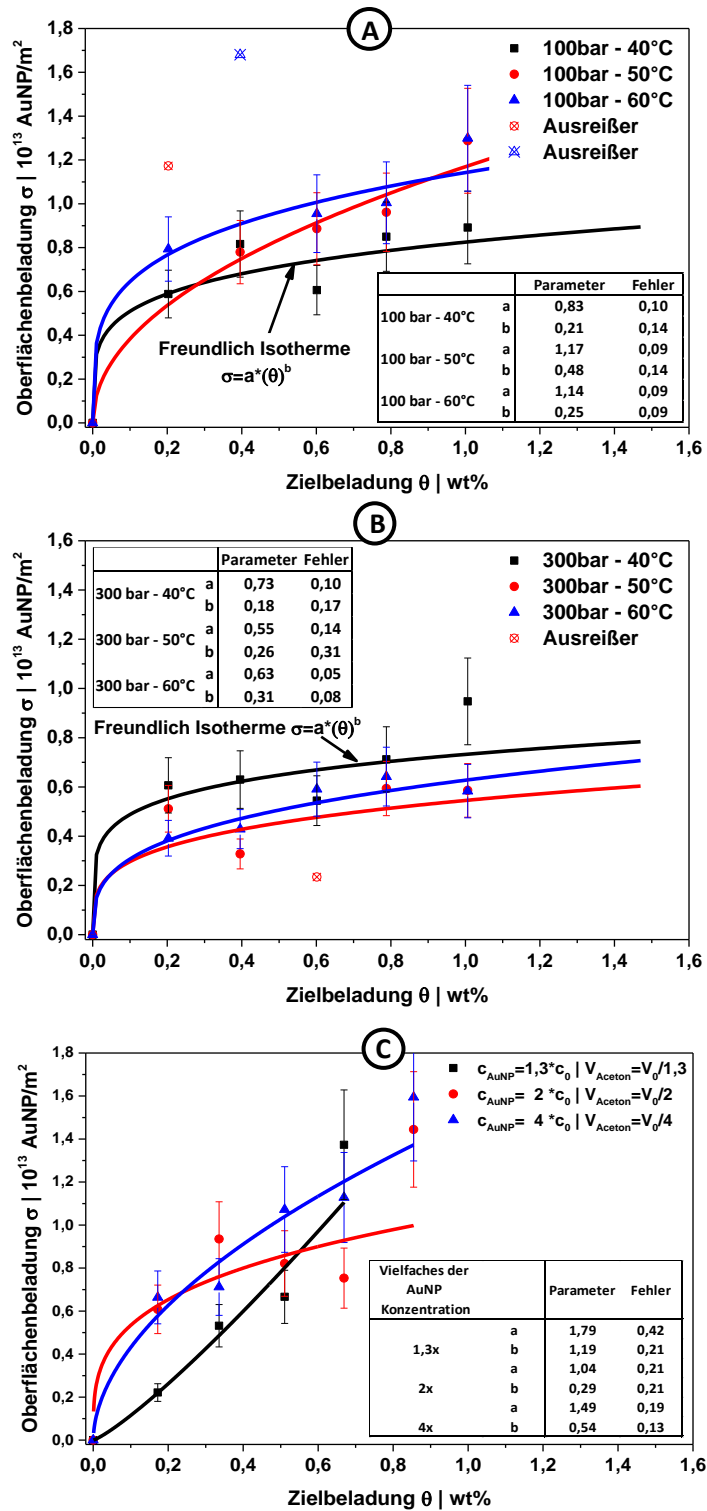


Abb. 106: Adsorptionsisothermen zur Trägerung von AuNP auf SP120 (SiO<sub>2</sub>) unter überkritischen Bedingungen inklusive Fit der Freundlich-Isothermen. A für die gemessenen Daten bei 100 bar, B bei 300 bar, C: bei 100 bar und 60 °C unter Reduktion der Mengen an zugegebenem Aceton aber gleicher Masse an zugegebenen AuNP (höhere Konzentrationen).



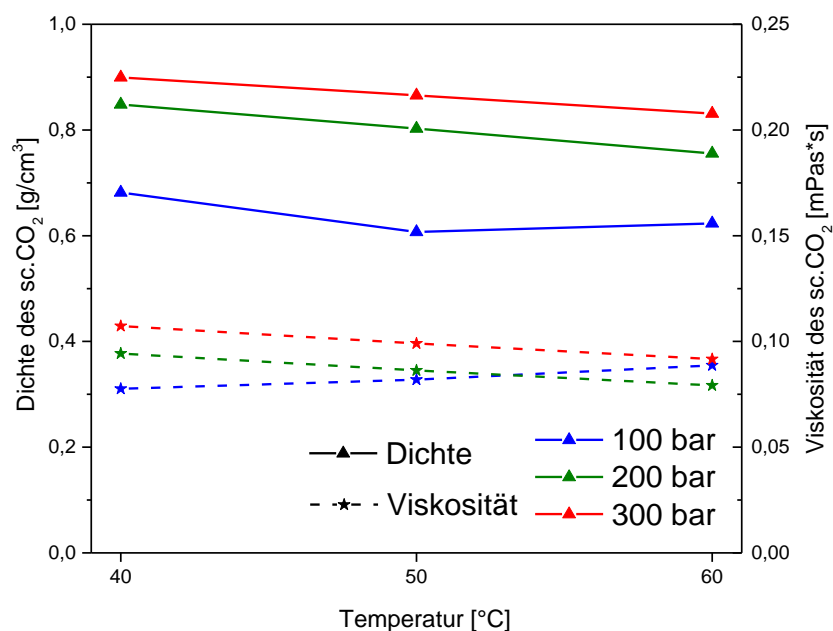
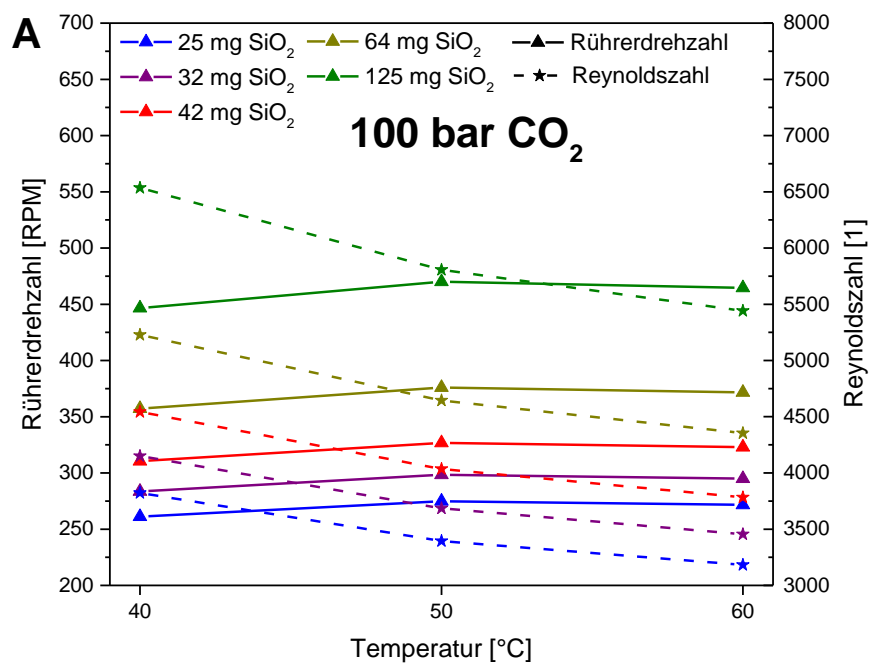


Abb. 107 Dichte und Viskosität von sc.CO<sub>2</sub> für unterschiedliche Temperaturen und Druck sowie nach Zugabe von 1,5 ml Aceton bezogen auf ein Gesamtvolumen von 11,83 ml.



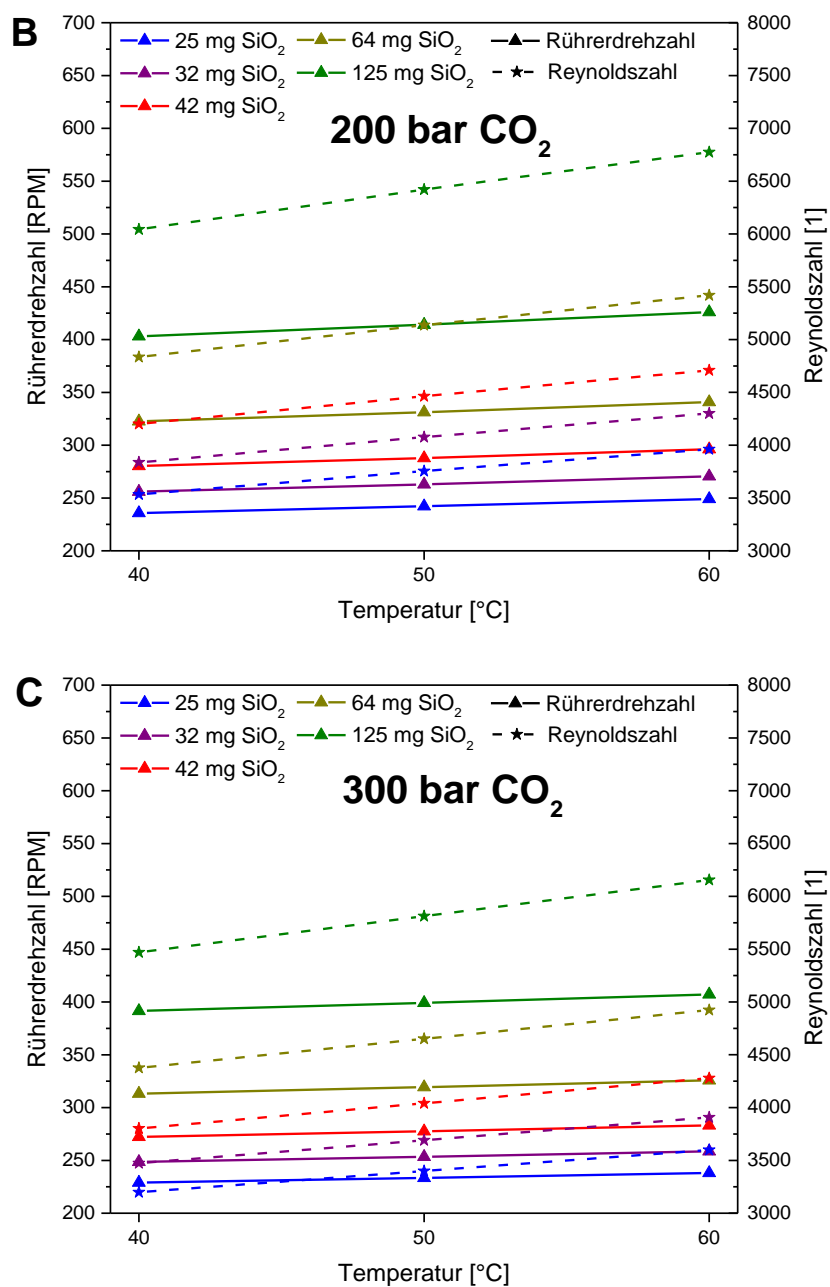


Abb. 108 Zusammenstellung der verwendeten Rührerdrehzahl (berechnet durch Gleichung 22) abhängig von der zu trägernden SiO<sub>2</sub>-Masse, der Temperatur und dem CO<sub>2</sub>-Druck für die Erfüllung des Rührkriteriums Newton-Zahl = 1. Auf der rechten Achse ist zusätzlich die dabei vorliegende Reynoldszahl gezeigt. Die Darstellungen sind aufgeteilt in A: 100 bar; B: 200 bar; C: 300 bar CO<sub>2</sub>-Druck.

### Ergänzungen zu Abschnitt 7.3.4

#### Präparation der Mikrotomschnitte der mit AuNP beladenen porösen SiO<sub>2</sub> Partikel

Die Herstellung der Mikrotomschnitte sowie die Vermessung der Proben im TEM erfolgte am „Imaging Centre Essen“ (IMCES) im Arbeitskreis von Prof. Dr. Elke Winterhager. Die Mikrotomschnitte wurden hierbei durch Frau Sylvia Voortmann angefertigt. Dazu wurde die Au/SiO<sub>2</sub>-Probe in einem Epoxidharz eingebettet. Folgende Materialien wurden dabei verwendet:

Material/Reagenz	Firma	Best.Nr.	Konz./Menge/Vol.
Poly/Bed 812, Glycidether	Polysciences	08791	500 g
DDSA, Dodecylsuccinic anhydride	Polysciences	00563	450 g
MNA, Methyladicanhydrid	Roth	8639.2	
DMP-30, Tri(Dimethylaminomethyl)-phenol	Roth	8621.1	

Zur Herstellung des Epon-Kunstharzes wurden 21 ml Polybed 812, 13 ml DDSA und 11 ml MNA abgemessen und für eine Stunde gerührt. Im Anschluss wurden 0,8 ml DMP-30 hinzugegeben und erneut eine Stunde langsam gerührt. Das Polymer wird zur Lagerung eingefroren.

Etwa 10 mg der einzubettende Au/SiO<sub>2</sub>-Probe wurden in einen 1,5 ml Mikroreaktionsgefäß („Eppli“) vorgelegt und mit dem Kunststoffharz aufgefüllt. Anschließend wurde diese Probe zentrifugiert (13200 RPM) und der Kunststoff bei 60°C für 48 h polymerisiert. Im Anschluss wurden von der eingebetteten Probe Schnitte am Ultramikrotom mit einer Dicke von etwa 45 nm angefertigt. Ein repräsentativer Schnitt wurde anschließend auf ein Kupfer-Grid (mit hexagonalen, 200 mesh Netzen) aufgebracht und nach dem Trocknen auf Filterpapier (von PD Dr. med. Holger Jastrow) im TEM vermessen.

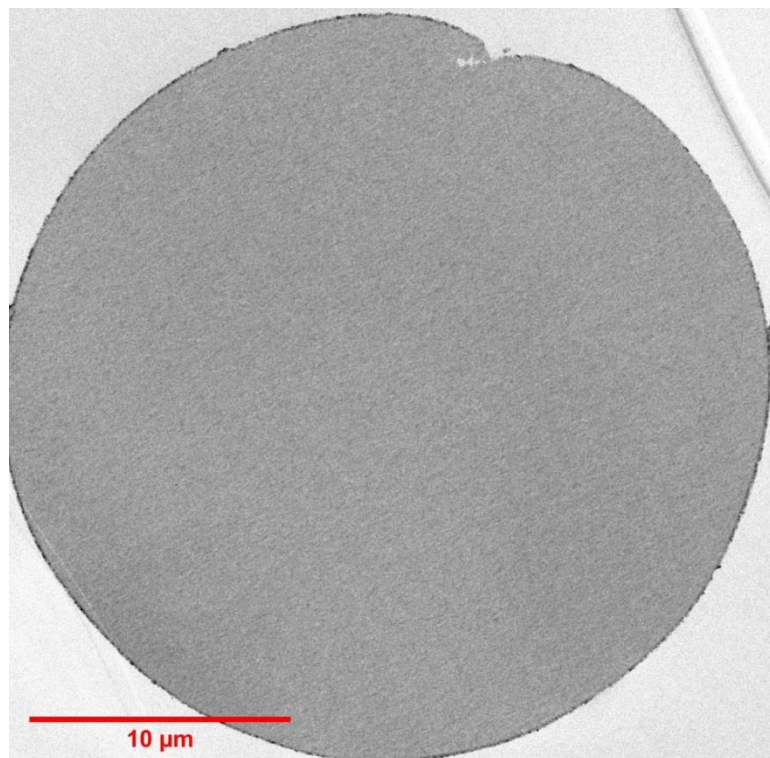


Abb. 109 Schnitt eines mit AuNP bei 100 bar CO<sub>2</sub>-Druck und 60°C beladenen SiO<sub>2</sub>-Partikels

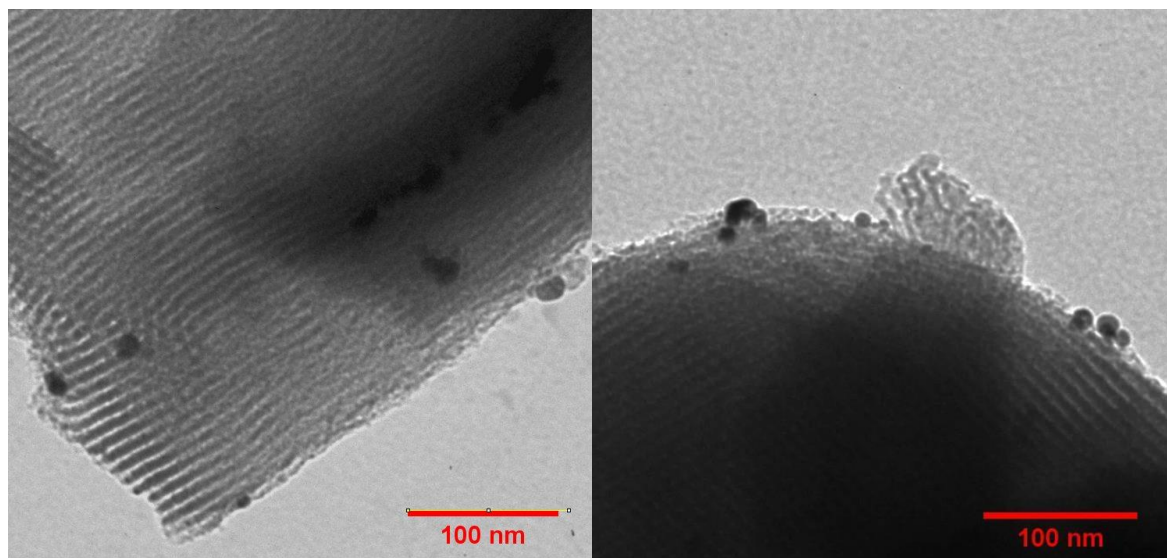


Abb. 110 An SBA15 (mit Zink-Monolage gegrätet) bei 100 bar und 60°C abgeschiedene AuNP.

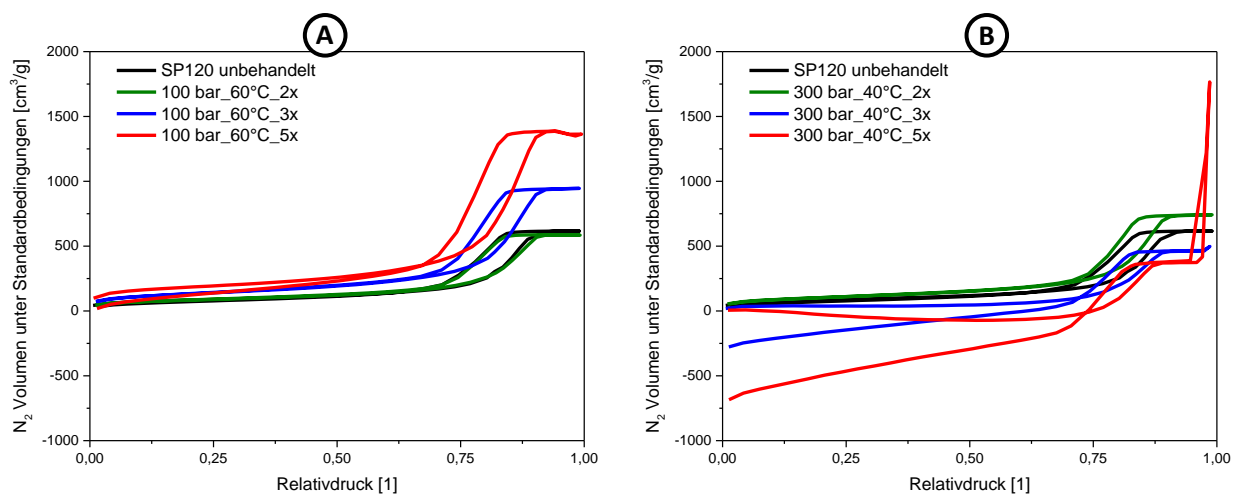


Abb. 111 Isothermen aus  $N_2$ -Adsorptionsmessungen von mehrfach mit AuNP geträgerten  $SiO_2$ -Partikeln (SP120). A: Unbehandeltes sowie bei 100 bar und 60°C geträgertes SP120; B: Unbehandeltes sowie bei 300 bar und 40°C geträgertes SP120.

---

**10.X. Abbildungsverzeichnis**

Abb. 1	Phasen der Nanopartikelentstehung während der gepulsten Laserablation in Flüssigkeit (hier am Beispiel von Wasser). Die untere Bildreihe entstammt Shadowgraphy-Aufnahmen von [16 Rei].	5
Abb. 2	Entwicklung der verschiedenen Ablationsmethoden im Vergleich zwischen Satzbetrieb (1) (mit: 1A [01 Maf], 1B [09 Ame], 1C [10 Wag]) und dem Betrieb im kontinuierlichen Durchfluss (2) (mit: 2A [07 Bar], 2B [11 Saj], 2C [16 Str-I], 2D [13 Mes] [17 Koh]).	6
Abb. 3	Skizze zum Effekt unterschiedlicher pH-Werte bzw. während der Ablation anwesender Anionen auf die Oberflächenladung der AuNP	9
Abb. 4	„Heating-melting-evaporation“ Mechanismus, am Beispiel von ns-Laserpulsen. In Schwarz: mittels Matlab-Skript von Baffou et al. simulierter Temperaturverlauf eines AuNP mit $dP = 14 \text{ nm}$ für einen 7 ns Laserpulses ( $\lambda = 532 \text{ nm} / 700 \text{ mJcm}^2$ ) [15 Baf]. In Blau (rechte Achse): Wassertemperatur (Simulation) in unterschiedlichen Abständen von der AuNP Oberfläche.	13
Abb. 5	Rechnerische Änderung der Laserintensität eines 7 ns Laserpulses sowie die zu erwartenden Fragmentierungsregime (in Anlehnung an [09 Pya]) von bestrahlten AuNP (Laserwellenlänge 532 nm)	14
Abb. 6	A: Änderung der potentiellen Energie (berechnet bei 298 K als Summe von Gleichung 4 und 5 für die Interaktion von 7 nm AuNP und 25 nm $\text{TiO}_2$ -Partikeln (P25) bei verschiedenen pH-Werten. EB zeigt die maximale Energiebarriere. B: Änderung von EB mit dem pH-Wert.	20
Abb. 7	Schematische Darstellung der Vorgänge während A: der Hydratisierung der $\text{TiO}_2$ -Oberfläche; B: der elektrostatisch unterstützen AuNP Adsorption und C: der elektrostatischen Inhibierung im jeweils gegebenen pH-Regime.	21
Abb. 8	Konzept der katalytisch aktiven Zone „Perimeter Site“ [13 Muh-I].	24
Abb. 9	Reaktionszyklus der selektiven Ethanoloxidation am Au- $\text{TiO}_2$ -Katalysator (adaptiert nach [13 Hee]).	24
Abb. 10	Beeinflussung der NP-Diffusion durch Stöße mit den $\text{CO}_2$ -Molekülen im Kontinuumsregime bei kleinen Knudsen-Zahlen bzw. im Bereich freier Diffusion bei hohen Knudsenzahlen [07 Mäd] [09 Bak] [14 Giv].	28
Abb. 11	Prinzip zur Berechnung der mittleren freien Weglänge von Molekülen [04 Loe]	30
Abb. 12:	Lokale Intensitätsverteilung eines Laserpulses im unfokussierten Rohstrahl. Dunkle Bereiche symbolisieren geringe Intensität, helle Bereiche eine hohe Intensität.: A: Rofin-Laser mit einer Pulsenergie von 8 mJ. B: Edgewave-Laser mit einer Pulsenergie von 40 mJ.	35
Abb. 13	Schematische Skizze des während der Laserablation verwendeten Versuchsaufbaus unter kontinuierlicher Fluidströmung durch die Ablationskammer.	36
Abb. 14	Schematische Skizze von A: des während der Laserfragmentierung verwendeten Messaufbaus unter kontinuierlicher Fluiddurchströmung; B: Anpassung der Strahlmessungen an die Kammergeometrie.	37
Abb. 15	Darstellung der verwendeten Hochdruckzelle mit wesentlichen Maßen und Modifikationen	38
Abb. 16	Fließbild des experimentellen Aufbaus zur Erzeugung der sc. $\text{CO}_2$ -Atmosphäre	39

- 
- Abb. 17 Produktivitätsstudie von AuNP im kontinuierlichen Durchfluss unter Verwendung des RoFin-Sinar Nanosekunden-Lasersystems sowie der Ablationskammer 1. Die eingezeichneten Anpassungen des Massenabtrages (durchgezogene Linie) sind unter Anwendung von Gleichung 11 durchgeführt worden. Der eingezeichnete Trend des Konzentrationsverlaufs (gestrichelte Linie) dient lediglich der Übersichtlichkeit. 45
- Abb. 18 A: Massengewichtete Größenverteilungsdichte eines bei 1064nm in Wasser (0,1 mM NaCl) hergestellten AuNP-Kolloids. Inset: größenabhängiger Extinktionsquerschnitt von AuNP bei 1064 nm. B: prozentuale kumulative Extinktion der in A gezeigten AuNP Größenverteilung für eine Wellenlänge von 1064 nm in Wasser. Inset: Dichteverteilung des Extinktionsquerschnitts berechnet mittels Gleichung 27. C: TEM-Aufnahmen der AuNP sowie von >100 nm Aggregatstrukturen (gestrichelter Kreis); D: Nahaufnahme (TEM) eines AuNP Aggregats. 46
- Abb. 19: Einfluss des Volumenstroms auf die resultierende Bodensteinzahl (schwarz) in Kammer 1. Zusätzlich ist die erzielte AuNP-Produktivität auf der rechten Achse gezeigt. 49
- Abb. 20 Vergleich der Verweilzeitcharakteristik verschiedener Ablationskammern in Abhängigkeit von der Reynoldszahl 50
- Abb. 21 Approximation der im Rahmen einer orientierenden Strömungssimulation ermittelten Strömungsprofile, durchgeführt für die Kammerdesigns A: 1; B: 2; C: 3. 51
- Abb. 22 A: AuNP-Produktivität bei Langzeitablation im Durchfluss unter Verwendung von A: Kammerdesign 1; B Kammerdesign 2. Graue Balken markieren die Umbaupausen nach Verbrauch des Targets. Die gestrichelte Linie zeigt die mittlere Produktivität (ohne Umbaupausen). 53
- Abb. 23: Ergebnisse aus der Langzeitablation. Dargestellt ist der idealisierte Ertrag beim Einsatz der Ablationskammer 2 in Relation zur Ablationskammer 1 berechnet aus den Produktivitätsdaten in Abb. 22 (Seite 52). Es ist zu beachten, dass aus Ermangelung an betriebswirtschaftlichen Kenngrößen nur eine Teilbetrachtung der anfallenden Kosten angewendet wurde, weshalb die aufgetragenen Kosten und Erträge mit dem Zusatz „idealisiert“ gekennzeichnet wurden. 55
- Abb. 24 A.: Mittlere Partikelgröße von der kontinuierlich fragmentierten Goldnanopartikel bei verschiedenen Laserfluenzen ( $\lambda_{\text{Laser}}=532 \text{ nm}$ ;  $EP = 25 \text{ mJ}$ ). Offene Symbole wurden approximiert. B: PDI der Nanopartikel nach Fragmentierung bei verschiedenen Laserfluenzen. 58
- Abb. 25 A: Änderung der mittleren massengewichteten hydrodynamischen Partikelgröße mit zunehmender Zahl an eingestrahlt Pulsen. Die durchgezogene Linie stellt den exponentiellen Fit der Messdaten dar. B: PDI der erhaltenen Partikelgrößenverteilung 61
- Abb. 26 A: Skizze zur Verdeutlichung der Berechnung des Ausleuchtungsgrads in Kammer 2 und 3 unter Verwendung der Breite des Strömungskanals  $d_{\text{Ström}} = 4 \text{ mm}$ . B: Ausleuchtungsgrad von Kammer 2 und Kammer 3 unter Variation der Laserfluenz durch Anpassung des Laserstrahldurchmessers. 66
- Abb. 27 A: Mittlere Partikelgröße von Goldnanopartikeln in Aceton, nach Fragmentierung in Kammer 2 (Rot) bzw. Kammer 3 (Schwarz). Ergebnisse des exponentiellen Fits sind als Tabelle gezeigt. B: Änderung der Nanopartikeloberfläche für die betrachteten Kammerdesigns. 67
- Abb. 28 Übersicht über das prinzipielle Vorgehen bei der Modellierung des Fragmentierungsvorgangs. Schritt 1 umfasst die Simulation der Streuung und

<i>Absorption im Abschnitt di. Im Schritt 2 wird ausgehend der Ergebnisse aus Schritt 1 die Änderung der Laserfluenz entlang des Laserstrahls berechnet. Schritt 3 beinhaltet die Ermittlung des Fragmentierungskriteriums für alle Partikelgrößen und Abschnitte di. Im finalen Schritt 4 wird abschließend unter Berücksichtigung des Kriteriums aus Schritt 3 die gesamte Energie bestimmt, welche zur Fragmentierung beigetragen hat.</i>	69
<i>Abb. 29 Konzept der A: vollständigen Rückvermischung in Richtung des Fluenzgradienten; B: vollständigen Segregation der einzelnen strömenden Volumenelemente. Die Zahlen sollen die jeweilige Ursprungsvolumenfraktion darstellen.</i>	73
<i>Abb. 30 Vergleich zwischen simulierten AuNP Größenverteilungen (Linie) und Messdaten (grüne Dreiecke) nach Fragmentierung im wässrigen System. Die linke Spalte enthält die Ergebnisse der Simulation der Partikelgrößenverteilung nach einer verschiedenen Zahl an Pulsen unter Annahme vollständiger Rückvermischung mit einer Partikelkonzentration von A: 150µg/mL; C: 75µg/mL; E: 38µg/mL. In der rechten Spalte sind die Ergebnisse für 48 Pulse und verschiedene Rückvermischungen bei Partikelkonzentrationen von B: 150µg/mL; D: 75µg/mL; F: 38µg/mL dargestellt.</i>	74
<i>Abb. 31 Vergleich von Simulation und Experiment für verschiedene Grade an radialer Rückvermischung unter A: Variation der Laserfluenz; B: der Nanopartikelkonzentration.</i>	77
<i>Abb. 32 A: Änderung des Grades der radialen Rückvermischung in Kammer 3 bei 600 mJ/cm<sup>2</sup> und einer AuNP-Konzentration von 75 mg/L unter Variation des Volumenstroms im Bereich von 25 ml/min – 200 ml/min ermittelt. B: Vergleich der Leistungsfähigkeit von Kammerdesign 3 mit und ohne Modifikation.</i>	78
<i>Abb. 33 A: Mittels Simulation prognostizierter maximaler Nanopartikeldurchsatz bei 50 W Laserleistung (25 mJ; 4 ns; 532 nm), vollständiger Rückvermischung und 100 % Ausleuchtung; B: unter den Bedingungen in A maximal erreichbare spezifische Partikeloberfläche bzw. minimale Partikelgröße.</i>	82
<i>Abb. 34 A: pH-Titration des Zetapotentials von TiO<sub>2</sub> (P25 und Hombikat II) und lasergenerierten AuNP; B: Depositionseffizienz von AuNP nach Trägerung auf TiO<sub>2</sub> für verschiedene pH-Werte und AuNP-Massenanteile.</i>	84
<i>Abb. 35 A: Änderung der Energiebarriere (aus Coulombabstoßung gleichgeladener Teilchen – DLVO Theorie) für die AuNP-Adsorption auf P25 (gestrichelte Linie = mittlere Stoßenergie bei 25°C   gepunktete Linie = maximale hier betrachtete Energiebarriere); B: wie A, berechnet für Hombikat II.</i>	86
<i>Abb. 36 Winkelabhängige Energieverteilung bei Stößen von Partikeln im Zuge der thermischen Bewegung.</i>	87
<i>Abb. 37 A: Temperaturabhängigkeit von Umsatz (grüne Balken) bzw. Ausbeute des Au/TiO<sub>2</sub>-4wt%-Katalysators; B: wie A aber Auftragung gegen die AuNP-Beladung.</i>	93
<i>Abb. 38 A: Auf P25 normierte Photolumineszenzdaten für unterschiedliche Goldbeladungen. B: Änderung des Peakintegrals aus A.</i>	94
<i>Abb. 39 A: Turn-Over-Frequency der präparierten Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren bei steigender Massenbeladung dargestellt für drei Reaktionstemperaturen. B: Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) von Essigsäure.</i>	97
<i>Abb. 40 A: Differenz der Peakposition der AuNP-Plasmonenresonanz (vor abzüglich nach der Reaktion). B: Mehrfachdurchläufe des Au1wt%-Katalysators zur Prüfung der Alterungsvorgänge während der Reaktion. Beide Bilder wurden der eigenen Veröffentlichung entnommen und adaptiert [15 Don].</i>	98

Abb. 41 A: Zeitlichen Änderung des UV-VIS-Spektrums eines wässrigen Goldkolloides bei 40 °C und 100 bar CO <sub>2</sub> -Druck; B: 2D-Ausschnitt aus A bei 520 nm und 600 nm.	102
Abb. 42 A: Auszug der mittels Exponentialfunktion gefitteten Peakintegrale. B: Einfluss von Druck und Temperatur auf die Abklingrate der Nanopartikellkonzentration während des Hochdruckprozesses.	104
Abb. 43 A: Abhängigkeit des Zetapotentials der AuNP mit dem pH-Wert; B: berechnete Änderung des pH-Wertes mit zunehmendem CO <sub>2</sub> -Druck im Zuge der Absorption von CO <sub>2</sub> -Gas im wässrigen AuNP Kolloid.	105
Abb. 44 A: Einfluss der Solvenspolarität (Eluentstärke) auf den hydrodynamischen AuNP Durchmesser und die Monodispersität (PDI) während PLAL. Die Daten wurden gemäß dem Modell aus [12 Boy] gefittet. B: Optische Eigenschaften der AuNP aus A.	107
Abb. 45 Überführungsexperiment der AuNP aus unterschiedlichen Lösungsmitteln.	110
Abb. 46 Kolloidale Stabilität der AuNP-Kolloide im Verlauf des Überführungsexperiments für unterschiedliche Solventien. A: Methanol, B: Ethanol, C: Isopropanol, D: Aceton.	112
Abb. 47 A: Konzentrationsänderung der AuNP während des Rührprozesses und nach der Überführung in die sc. CO <sub>2</sub> -Phase; Linie: Kinetischer Fit gemäß Gleichung 19; B: Ermittelte Geschwindigkeitskonstante aus A bei unterschiedlichen CO <sub>2</sub> -Drücken.	114
Abb. 48 Geschwindigkeitskonstante aus dem Fit der AuNP-Konzentrationsabnahme beim Rührprozess im sc. CO <sub>2</sub> (Vergleiche Abb. 47 A) durchgeführt bei unterschiedlichen Rührerdrehzahlen.	115
Abb. 49 Massenbilanz der AuNP nach Rührversuch bei unterschiedlichen Rührdrehzahlen bzw. Reynolds-Zahlen (berechnet unter Vernachlässigung von Aceton) ermittelt aus ICP-OES-Messungen	116
Abb. 50 Elektronenmikroskopische Aufnahmen der unterschiedlichen verwendeten SiO <sub>2</sub> -Partikel: A-C: SP120 mit ungeordneter Porenstruktur; D-F: SBA 15 mit geordnete r Porenstruktur; G-H: SG60 ohne Porenstruktur	119
Abb. 51 A: Partikelgrößenverteilung des sphärischen SiO <sub>2</sub> (SP120) aus der Vermessung von mehr als 300 Partikeln. B: Partikelgrößenverteilung des unporösen SiO <sub>2</sub> (SG60) nach Bestimmung der maximalen und minimalen Abmessung der Partikel.	120
Abb. 52 A: Porenradienverteilung aus N <sub>2</sub> -Adsorption ermittelt gemäß DFT Methode. B: pH-Wert Abhängigkeit der Oberflächenladung verschiedener SiO <sub>2</sub> -Mikropartikel	121
Abb. 53 A: Sedimentationskinetik von SP120 (SiO <sub>2</sub> -Mikropartikel) in sc. CO <sub>2</sub> nach Dispergierung bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten; vermessen an zwei übereinander liegenden Messpositionen; B: Sedimentationsgeschwindigkeiten verschiedener SiO <sub>2</sub> -Partikel in sc. CO <sub>2</sub> ermittelt in Anlehnung an A.	123
Abb. 54 Trägerungskinetik von AuNP auf SP120 (SiO <sub>2</sub> ) bei 100 bar CO <sub>2</sub> -Druck und 40°C Zellinnentemperatur. Die als Linie eingezeichneten Messkurven zeigen den Fit der Messpunkte durch eine logistische Funktion in Anlehnung an Abschnitt 7.3.1.	125
Abb. 55 Charakteristische AuNP-Depositionsdauer bei unterschiedlichen Rührbedingungen	126
Abb. 56: Änderung der charakteristischen Adsorptionszeit (gleiche Messdaten wie in Abb. 57 auf Seite 125) mit der reduzierten Dichte der sc. CO <sub>2</sub> -Phase für unterschiedliche Mengen an zugegebenem SiO <sub>2</sub> .	127
Abb. 57 Änderung der charakteristischen Adsorptionszeit mit der mittleren freien Weglänge der sc. CO <sub>2</sub> -Phase für unterschiedliche Mengen an zugegebenem SiO <sub>2</sub> .	127



Abb. 58 Ergebnisse der Trägerung von AuNP auf SP120 (SiO <sub>2</sub> ) unter überkritischen Bedingungen; A: Mittels ICP-MS ermittelte Massenbeladung von AuNP auf SiO <sub>2</sub> . B: Adsorptionsisotherme bei 200 bar inklusive Fit der Freundlich Isotherme.	130
Abb. 59 Einfluss der mittleren freien Weglänge der CO <sub>2</sub> -Moleküle auf die spezifische Oberflächenbeladung von SP120 (SiO <sub>2</sub> ) bei 1 wt% AuNP. Zusätzlich ist eine Anpassung der Messdaten durch eine empirische Logarithmusfunktion zur Trendabschätzung gezeigt.	131
Abb. 60 In Schwarz (oben): AuNP-Beladung von SP120 (SiO <sub>2</sub> ) bei Wiederholung der Trägerung. In Rot (unten): zugehörige Depositionseffizienz.	133
Abb. 61 TEM Bilder von Mikrotom-Schnitten von vier unterschiedlichen bei 100 bar und 60 °C mit AuNP beladener SP120-Partikeln. A: hohe Beladung und Eindringtiefe; B: geringe Beladung hohe Eindringtiefe; C: hohe Beladung geringe Eindringtiefe; D: geringe Beladung und geringe Eindringtiefe.	136
Abb. 62 Hypothetische Änderung der AuNP-Eindringtiefe (Y) in Abhängigkeit vom Verhältnis $X = d_{\text{PoredAuNP}}$ basierend auf der aus TEM Bildern ermittelten Eindringtiefe sowie auf Ergebnissen von Mahadevan et al. [13 Mah].	138
Abb. 63 BET-Oberfläche (Stern) und Porenvolumen (Raute) bei zunehmender Zahl an Trägerungen.	139
Abb. 64 Änderung der Oberflächenladungsdichte (in Wasser) mit dem Zetapotential bzw. der Partikelgröße, berechnet gemäß Gleichung 6 (Modell von Ohshima [10 Ohs]) bei einer Ionenstärke von 10 <sup>-4</sup> mol/l	171
Abb. 65 Berechnete Änderung der mittleren freien Weglänge von CO <sub>2</sub> mit der Temperatur. A: Bei unterschiedlichen CO <sub>2</sub> -Drücken. B bei unterschiedlichen Mengen an Aceton im Falle eines Zellinnenvolumens von 11,85 ml.	172
Abb. 66 Adapter Skizze zum Anschluss der UV-VIS Messung an der Hochdruckzelle	174
Abb. 67 Berechnung des durch Streuung und Absorption auftretenden Energieverlustes beim Durchgang eines 1064 nm Laserpulses durch ein AuNP Kolloid; A Skizze mit verwendeten Parametern; B: Ergebnis der Berechnung.	175
Abb. 68 Beispiel für die gemessenen Verweilzeit-Summenverteilungen und deren Fit durch das Dispersionsmodell gemäß Gleichung 29 für drei unterschiedliche Volumenströme, gemessen für das Kammerdesign 3	176
Abb. 69 Nanopartikelproduktivität bei der Ablation eines Nickeltargets mittels Rofin-Sinar Nd:YAG-Laser bei 6,5 mJ, 10 ns Pulsen und 1064 nm Laserwellenlänge als Vergleich der Kammerdesigns 1 und 3. Die Messdaten wurden von Sebastian Kohsakowski aufgenommen und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.	177
Abb. 70 Leistungsverlust bei Verkleinerung des Strahldurchmessers im Zuge von Reflexion des Laserstrahls am unbeschichteten Deckglas der Fragmentierungskammer (Ausgangsleistung P <sub>0</sub> = 49,6 W).	178
Abb. 71 Aufteilung der Einzelanteile der gemessenen Partikelgrößenverteilung durch mathematische Peak-Trennung	179
Abb. 72 XPS Ergebnisse eines AuNP Kolloids hergestellt durch PLAL in Aceton vor bzw. nach der Laserfragmentierung. Gezeigt sind die Spektren vor der Fragmentierung für das A: Au-4f Signal; C: C-1s Signal; E: O-1s Signal. Die Spektren nach der Fragmentierung sind Zusammengefasst als: B: Au-4f Signal; D: C-1s Signal; F: O-1s Signal	181

Abb. 73 Auszug aus den Ergebnissen zur Simulation der maximalen Temperaturerhöhung der AuNP (bezogen auf 23 °C) für A: verschiedene Laserfluenzen bei 532 nm; B: AuNP Partikelgrößen.	182
Abb. 74 Simulierte Änderung der Fragmentierungseffizienz im Grenzfall von vollständiger Rückvermischung (Best Case), dargestellt für verschiedene: A: Partikelkonzentrationen beim ersten Laserpuls und B: Zahl an Laserpulsen.	186
Abb. 75 relative Änderung des zur Fragmentierung aufgewendeten Energieanteils (gleicher Gesamtenergieeintrag) nach dem ersten Puls im Vergleich zwischen 4 ns und 7 ns Pulsen. Die Berechnung erfolgte als $Q_{frag4\ ns} - Q_{frag(7\ ns)} / Q_{frag(4\ ns)} \cdot 100\%$ .	187
Abb. 76 Einfluss der Laserpulsdauer auf die bei gegebener Laserfluenz maximal mögliche spez. Partikeloberfläche (Dunkelgelb) sowie die minimal erreichbare Partikelgröße (Violett).	188
Abb. 77 A Optimale Zahl an Pulsen pro Partikel (zum Erreichen von 95% der max. spez. Oberfläche) bei einer Pulsdauer von 7 ns. B: Maximaler Massendurchsatz bei A.	189
Abb. 78 Darstellung der optimalen Partikelkonzentration Abhängigkeit von der Laserfluenz im Grenzfall der vollständigen Rückvermischung.	190
Abb. 79 A: Änderung der simulierten massengewichteten Partikelgrößenverteilung bei 15% Rückvermischung und zunehmender Zahl an eingestrahnten Laserpulsen im Vergleich zur experimentell ermittelten Größenverteilung. B-D: Simulierte anzahlgewichtete Größenverteilung im Vergleich zu Ergebnissen aus ADC und TEM Analyse (es wurden jeweils mindestens 500 Partikel vermessen) bei 3 unterschiedlichen Konzentrationen mit B: 75 µg/mL; C: 38 µg/mL; D: 7,5 µg/mL.	191
Abb. 80 TEM Aufnahmen von bei 600 mJ/cm <sup>2</sup> in einer Passage fragmentierten und direkt an TiO <sub>2</sub> mit einer Massenbeladung von 10 wt% abgeschiedenen AuNP zur Bestimmung der in Abb. 30 B-D dargestellten Partikelgrößenverteilungen. Die Fragmentierung erfolgte bei einer AuNP Konzentration von A: 75 mg/L; B: 38 mg/L; C: 7,5 mg/L.	192
Abb. 81 A: Skizze zur geplanten Auswirkung der Kammermodifikation mit Strombrechern auf die axiale Vermischung entlang des Laserstrahls. B: Komplikation durch designbedingten einseitigen Verschluss bei der Montage der Kammer und die resultierende Erzeugung von Kurzschlussströmungen im Randbereich.	193
Abb. 82 Laserfragmentierung im als Gegenstromkonzept	193
Abb. 83 Partikelgrößenverteilung der für die Trägerungsversuche verwendeten AuNP (ermittelt mittels ADC)	194
Abb. 84 Auftragung der Boltzmann-Verteilung on TiO <sub>2</sub> (P25) und AuNP Partikeln (dargestellt durch Punkte). Auf der rechten Achse ist zusätzlich die in eine Wahrscheinlichkeitsdichte umgerechnete Verteilungsfunktion als gestrichelte bzw. gepunktete Linie für TiO <sub>2</sub> bzw. AuNP dargestellt.	195
Abb. 85 A: Darstellung zweier unterschiedlicher Stoßmöglichkeiten. Oben: der Zentrale Stoß bei aufeinander zulaufenden Partikeln. Unten: der senkrechte Stoß, welcher für Geschwindigkeitsvektoren mit einem Winkel von 90° zueinander auftritt. B: Skizze über die Winkelabhängigkeit der Auftretenswahrscheinlichkeit (proportional zum Umfang) für Stöße unter einem bestimmten Winkel $\varphi$ .	195
Abb. 86 Winkelabhängige Wahrscheinlichkeitsdichte für alle unter dem gegebenen Winkel möglichen Stöße zweier Partikelspezies, die eine nach Maxwell und Boltzmann definierte Energieverteilung aufweisen. Die Final aus allen unter den verschiedenen	

<i>Stoßwinkeln resultierende mittlere Verteilung, ist durch graue Punkte dargestellt. Zur Referenz wurde ebenfalls die Eingangs berechnete Boltzmann-Verteilung als grün gestrichelte Linie eingezeichnet, wobei diese mit der Berechneten Kurve im Falle des 90° Winkels übereinstimmen muss.</i>	198
<i>Abb. 87 A: In diffuser Reflexion aufgenommene UV-VIS-Spektren (Auszug) der Au-TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren vor und nach der Reaktion. B: Vergleich des UV-VIS-Spektrums vom AUROLite- bzw. laserbasierten Au1wt%-Katalysator vor und nach der Reaktion mit theoretischen Ergebnissen nach Anwendung der Mie-Theorie.</i>	200
<i>Abb. 88 Kalibration der AuNP-Extinktion bei 380 nm gegen die AuNP-Massenkonzentration zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten <math>\epsilon_{\text{AuNP}}</math></i>	201
<i>Abb. 89 Vorversuche zur Ermittlung der Ursachen der AuNP-Agglomeration unter Hochdruck (200 bar, 40 °C). A: Stabilität der Primärpartikel; B: Instabilität der Primärpartikel und Entstehung von Agglomeraten</i>	202
<i>Abb. 90 Ablauf des Matlab-Skriptes zur Auswertung der UV-VIS-Messungen. A: Gemessenes UV-VIS-Spektrum eines unter 100 bar CO<sub>2</sub>-Druck agglomerierenden AuNP Kolloides. 1: Glättung der Messdaten durch eine Savatsky-Golay-Glättung 4. Ordnung. 2: dynamische Erstellung einer Basislinie im Wellenlängenbereich von 400 nm – 800 nm. 3: Korrektur der geglätteten Messdaten durch die Basislinie. B: Durchführung der Signaltrennung der Plasmonenresonanz in Primärpartikel- und Agglomeratsignal unter fitten zweier additiv überlagerter Gauß-Funktionen.</i>	203
<i>Abb. 91 Agglomerationskinetik sowie deren Anpassung mit dem in Gleichung 48 vorgestellten Wachstumsmodell. Auszug der aller Ergebnisse: A: zunehmende Ionenstärke an FeCl<sub>3</sub> bei 100 bar CO<sub>2</sub>; B: Anwendung unterschiedlicher Ionensorten.</i>	205
<i>Abb. 92 Einfluss von Ionenstärke an FeCl<sub>3</sub> und verschiedener pH-Werte auf die Agglomerationskinetik der AuNP</i>	206
<i>Abb. 93 A: Einfluss verschiedener Kationen und Ionenstärken auf die Agglomerationskinetik (KW) wässriger AuNP unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre (100 bar) B: Auftragung der aus A ermittelten Steigungen und Achsenabschnitte gegen die Oberflächenladungsdichte der einzelnen Ionenspezies.</i>	207
<i>Abb. 94 Änderung der Verlustgeschwindigkeitskonstante der Agglomerate für verschiedener Kationen mit der Ionenstärke in doppelt logarithmischer Auftragung. B: Auftragung der aus A ermittelten Steigungen und Achsenabschnitte gegen die Oberflächenladungsdichte der einzelnen Ionenspezies.</i>	208
<i>Abb. 95 A: Massengewichtete Partikelgrößenverteilung (ADC) eines AuNP-Kolloides nach Agglomeration unter 100 bar CO<sub>2</sub>-Atmosphäre (Auszug). B: Mittlere AuNP-Größe aus den in A gezeigten Verteilungsfunktionen.</i>	209
<i>Abb. 96 TEM-Aufnahmen von agglomerierten AuNP-Nanopartikeln. Rechts: zugehörige Primärpartikelgrößenverteilungen der maximalen sowie minimalen Ausdehnung der Nanopartikel, sowie als Inset das UV-VIS-Spektrum der AuNP.</i>	211
<i>Abb. 97 Langzeitstabilität der AuNP-Agglomerate nach verschiedenen Behandlungsschritten</i>	214
<i>Abb. 98 Änderung des Zetapotentials mit der Ionenstärke bei unterschiedlichen Agglomerationsbedingungen (ohne Hochdruck = Referenz   100 bar CO<sub>2</sub>   100 bar N<sub>2</sub>) sowie Nachbehandlungsschritte (mit bzw. ohne entgasen im Unterdruck)</i>	215
<i>Abb. 99 A: Konzentrationsänderung / Stabilität der agglomerierten AuNP-Kolloide nach 8 Tagen (mit Entgasung). B: Effizienz der Agglomeratbildung als Auftragung von</i>	

<i>Ausbeute an Agglomeraten <math>V_{Max}</math> (Vergleiche Gleichung 48) gegen die in A gezeigte relative Agglomeratstabilität nach 8 Tagen</i>	215
<i>Abb. 100 Auftragung der in Tab. 16 aufgelisteten Polaritätsindizes</i>	217
<i>Abb. 101 Extinktion nach Überführung bei unterschiedlichen Rührdauern. Optimum 20s da hierbei das Ergebnis äquivalent zur Konzentration vor dem Hochdruckversuch ausfällt.</i>	220
<i>Abb. 102 Bilder von der stattfindenden Überführung der AuNP in sc.CO<sub>2</sub> im Zuge des Rührprozesses</i>	220
<i>Abb. 103 A: Anzahlgewichtete Partikelgrößenverteilung von AuNP in Aceton ermittelt aus TEM-Bildern (1000 Partikel). Diese AuNP wurden bei der überkritischen Trägerung in SiO<sub>2</sub>-Poren verwendet. B: Repräsentative TEM-Aufnahme der AuNP.</i>	224
<i>Abb. 104 Vergleich der Güte des Daten-Fits der Messdaten aus der SiO<sub>2</sub>-Trägerung in Abschnitt 7.3.2 unter Verwendung einer Logistik-Funktion aus Gleichung 24 (Abschnitt 7.3.2) bzw. dem Modell gemäß Leite et al. aus Gleichung 19 (Abschnitt 7.2.3).</i>	225
<i>Abb. 105 Ergebnisse aus Abb. 58 auf Seite 128 in doppelt logarithmischer Auftragung zur Verifizierung der Linearität der Messdaten</i>	226
<i>Abb. 106: Adsorptionsisothermen zur Trägerung von AuNP auf SP120 (SiO<sub>2</sub>) unter überkritischen Bedingungen inklusive Fit der Freundlich-Isothermen. A für die gemessenen Daten bei 100 bar, B bei 300 bar, C: bei 100 bar und 60 °C unter Reduktion der Mengen an zugegebenem Aceton aber gleicher Masse an zugegebenen AuNP (höhere Konzentrationen).</i>	227
<i>Abb. 107 Dichte und Viskosität von sc.CO<sub>2</sub> für unterschiedliche Temperaturen und Druck sowie nach Zugabe von 1,5 ml Aceton bezogen auf ein Gesamtvolumen von 11,83 ml.</i>	228
<i>Abb. 108 Zusammenstellung der verwendeten Rührerdrehzahl (berechnet durch Gleichung 22) abhängig von der zu trägernden SiO<sub>2</sub>-Masse, der Temperatur und dem CO<sub>2</sub>-Druck für die Erfüllung des Rührkriteriums Newton-Zahl = 1. Auf der rechten Achse ist zusätzlich die dabei vorliegende Reynolds-Zahl gezeigt. Die Darstellungen sind aufgeteilt in A: 100 bar; B: 200 bar; C: 300 bar CO<sub>2</sub>-Druck.</i>	229
<i>Abb. 109 Schnitt eines mit AuNP bei 100 bar CO<sub>2</sub>-Druck und 60°C beladenen SiO<sub>2</sub>-Partikels</i>	230
<i>Abb. 110 An SBA15 (mit Zink-Monolage gegräftet) bei 100 bar und 60°C abgeschiedene AuNP.</i>	231
<i>Abb. 111 Isothermen aus N<sub>2</sub>-Adsorptionsmessungen von mehrfach mit AuNP geträgerten SiO<sub>2</sub>-Partikeln (SP120). A: Unbehandeltes sowie bei 100 bar und 60°C geträgertes SP120; B: Unbehandeltes sowie bei 300 bar und 40°C geträgertes SP120.</i>	231

**10.Y. Tabellenverzeichnis**

Tab. 1	Zusammenstellung der verwendeten Laser und Strahlungsmessgeräte .....	34
Tab. 2	Übersicht über die verwendeten Linsen sowie die im größenveränderten Strahl vorliegenden Laserfluenzen.....	37
Tab. 3	Übersicht über die innerhalb der Analytik verwendeten Geräte, Hersteller, Spezifikationen und deren Verwendungszweck .....	40
Tab. 4	Übersicht über die innerhalb der Analytik verwendeten Geräte, Hersteller, Spezifikationen und deren Verwendungszweck .....	42
Tab. 5	Fitparameter nach Anpassung von Gleichung 11 an die Messdaten aus Abb. 17 .....	49
Tab. 6	Übersicht über die gravimetrisch und mittels UV-VIS-Extinktionsspektroskopie ermittelte mittlere Produktivität innerhalb eines Zyklus.....	54
Tab. 7	Zusammenfassung der mittels Gleichung 17 berechneten Partikelgröße $D_0$ zum Beginn der Primärpartikel-Koagulation .....	108
Tab. 8	Übersicht über die für die ermittelten BET-Oberflächen, Porenradien, und Porositäten der in dieser Arbeit betrachteten $\text{SiO}_2$ -Partikel. ....	121
Tab. 9	In Abb. 57 B ermittelte Schnittpunkte der Logarithmusfunktionen mit der Abszisse (mittlere freie Weglänge der $\text{CO}_2$ -Moleküle) sowie den aus den Einzelwerten gebildeten Mittelwert. ....	128
Tab. 10	Eigenvolumen [05 HCP] und daraus berechneter Stoßquerschnitt .....	173
Tab. 11	Übersicht über die zur Berechnung des axialen Diffusionskoeffizienten relevanten geometrischen Kenngrößen. ....	177
Tab. 12	Parameter zur Abschätzung der maximalen Partikelkern- bzw. Wassertemperatur bei verschiedenen Laserfluenzen und Partikelgrößen unter Verwendung von Gleichung 35. Die Parameter sind dabei für das System Gold/Wasser mit einer Laserwellenlänge von 532nm ermittelt worden. ....	183
Tab. 13	Übersicht über die im TEM und ADC ermittelte zweite kleinere Peakfraktion und deren Mittelwert zur Abschätzung der Partikelgröße der aus dem verdampften Materialanteil nukleirenden AuNP.....	185
Tab. 14	Berechnung der Defektdichte am P25-Partikel. Die optimale Beladung des P25 mit AuNP (Durchmesser 7,8 nm) ergibt sich anschließend aus der Annahme einer Beladung von 20 % der Defekte. ....	199
Tab. 15	Aus Abb. 93 B resultierende Parameter zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{Wachs}}$ Gemäß Gleichung 50 .....	208
Tab. 16	Auflistung der Polaritätsindizes aus der Definition nach Snyder bzw. der Definition als Eluentstärke auf $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	217
Tab. 17	Übersicht über das ermittelte Porenvolumen und Schüttungsvolumen des $\text{SiO}_2$ aus Abschnitt 7.3.1. Der relative Fehler der Adsorptionsmessung (Porenvolumen) betrug gemäß einer dreifach Messung zu 8,1%. Der statistische Fehler des Schüttungsvolumen entspricht dem mittleren statistischen Fehler ermittelt aus der dreifach Messung von fünf verschiedenen Materialien. ....	221
Tab. 18	Parameter zur Abschätzung der AuNP-Sedimentationsdauer im hypothetischen Zentrifugalfeld des Rührers .....	222

## 10.Z. Variablenverzeichnis

Zustandsgrößen von Fluiden und Nanopartikeln

Formelzeichen	Bezeichnung	Einheit
$T$	Temperatur	$K$
$p$	Druck	$bar$
$\eta$	Viskosität	$Pa \cdot s$
$\rho$	Dichte	$\frac{g}{cm^3}$
$M$	Molare Masse	$\frac{g}{mol}$
$\varsigma$	Wärmekapazität	$\frac{kJ}{kg \cdot K}$
$\gamma$	Grenzflächenspannung	$\frac{kg}{s^2}$
$x$	allgemeine Orts oder Entfernungsangabe	$m$
$t$	Allgemeinte Zeit eines Systems	$s$
$1/\chi$	Kapitza Widerstand für Wärmeübergang	$\frac{MW}{m^2 \cdot K}$
$c$	Konzentration (z.B. eines Nanopartikel Kolloides)	$\frac{mg}{L}$
$IS$	Ionenstärke	$\frac{mol}{L}$
$m$	Masse (z.B. eines Nanopartikel Kolloides)	$kg$
$A_H$	Hamaker Konstante zwischen zwei Oberflächen	$J$
$\psi_{attr}(x)$	Potential der Van-der-Waals Kräfte	$J$
$\psi_{el.stat}(x)$	Potential für elektrostatische Abstoßung zweier NP	$J$
$\psi_S$	Oberflächenpotential	$V$
$\Psi$	Oberflächenladungsdichte	$\frac{C}{m^2}$
$\kappa$	Debye Länge zwischen zwei NP	$m^{-1}$
$\zeta_i$	Zetapotential der „i“ ten Partikel Spezies	$V$
$\hat{\zeta}$	Reduzierte Zetapotential	-

Formelzeichen	Bezeichnung	Einheit
$pH$	pH-Wert	-
$IEP$	Isoelektrischer Punkt	-
$\Lambda$	Mittlere freie Weglänge	$nm$
$D$	Diffusionskonstante	$\frac{m^2}{s}$
$u$	Diffusionsgeschwindigkeit	$\frac{m}{s}$
$\sigma$	Stoßquerschnitt	$m^2$
$\dot{N}_s$	Stoßrate	-
$N$	Anzahl von Molekülen, Nanopartikeln oder Laserpulsen	-
$\theta$	Beladung	%
$H$	Bindungsenergie	$J$
$X$	Volumenanteil	%

#### Optische Materialeigenschaften und Laserparameter

Formelzeichen	Bezeichnung	Einheit
$C_{Abs}(\lambda, d_{NP})$	Absorptionsquerschnitt	$m^2$
$C_{Ext}(\lambda, d_{NP})$	Extinktionsquerschnitt	$m^2$
$C_{Sca}(\lambda, d_{NP})$	Streuungsquerschnitt	$m^2$
$\lambda$	Wellenlänge des Lichts	$nm$
$k$	Wellenvektor	$nm^{-1}$
$\dot{N}_{Puls}$	Repetitionrate des Lasers	-
$E_{Puls}$	Energie eines Laserpulses	$mJ$
$A_{Puls}$	Querschnittsfläche des Laserstrahls	$cm^2$
$F$	Fluenz	$\frac{mJ}{cm^2}$
$\Theta(d)$	größenabhängige, anzahlgewichtete Extinktionsquerschnittsverteilung	$\frac{m^2}{nm}$
$\varpi$	Mittlerer Extinktionsquerschnitt gemäß Lambert Beer	$\frac{cm^3}{g \cdot m}$

**Geometrische Kenngrößen**

Formelzeichen	Bezeichnung	Einheit
$d$	Durchmesser	$m$
$r$	Radius	$m$
$U$	Umfang	$m$
$S$	Oberfläche	$m^2$
$V$	Volumen	$ml$
$x$	allgemeine Orts oder Entfernungsangabe	$m$
$t$	Allgemeine Zeit eines Systems	$s$
$\Omega$	Anzahlgewichtete Nanopartikelgrößenverteilung	$\frac{1}{nm}$
$B$	Breite einer Größenverteilung	-

**Dimensionslose und ingenieurwissenschaftliche Kennzahlen**

Formelzeichen	Bezeichnung	Einheit
$\tau$	Verweilzeit	$s$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\frac{ml}{min}$
$w$	Strömungsgeschwindigkeit	$\frac{m}{s}$
$J$	Keimbildungsrate	$s^{-1}$
$\Delta_r^* G_K$	Keimbildungsenergie	$J$
$Re$	Reynolds-Zahl	-
$Ne$	Newton-Zahl	-
$Kn$	Knudsen-Zahl	-
$Bo$	Bodensteinzahl	-
$C_C$	Cunningham Korrekturfaktor	-
$PPP$	Pulse pro Partikel	-
$PDI$	Polidispersionsindex	-
$K$	Geschwindigkeitskonstante	$\frac{L}{mg \cdot s}$
$P$	Polarität eines Solventen	-
$\hat{N}$	Rührerdrehzahl	$\frac{Umdrehung}{min}$
$\varphi$	Porosität	-
$\epsilon$	Depositionseffizienz	%



---

**Konstanten**

$A_i$	Allgemeine Konstanten mit $i$ als Nummerierung ( $i = 1, 2 \dots N$ )
$R$	Universelle Gaskonstante
$k_B$	Boltzmann Konstante
$\varepsilon$	Dielektrizitätskonstante
$e$	Elementarladung
$\pi$	Zahl Pi
$Z$	Ladungszahl
$N_A$	Avogadrokonstante
$g$	Erdbeschleunigung

**Variablenzusätze (tiefgestellt)**

<i>0</i>	Ideal, Standard oder Ausgangsgröße
<i>r</i>	Vorliegende oder relative Größe
<i>max</i>	maximal
<i>h</i>	hydrodynamisch
<i>NP</i>	Nanopartikel
<i>M</i>	Molekül
<i>Ion</i>	Bezogen auf ein Ion
<i>S</i>	Bezogen auf die Oberfläche
<i>l</i>	Flüssigphase
<i>g</i>	Gasphase
<i>sc</i>	Überkritische Phase
<i>CO<sub>2</sub></i>	CO <sub>2</sub> Phase
<i>ax</i>	axial
<i>K</i>	Bezogen auf die Ablationskammer
<i>HPZ</i>	Hochdruckzelle
<i>L</i>	Bezogen auf den Laserstrahl
<i>R</i>	Bezogen auf den Rührer
<i>Au</i>	Bezogen auf AuNP
<i>P25</i>	Bezogen auf P25
<i>Agg</i>	Bezogen auf Agglomerate
<i>SiO<sub>2</sub></i>	Bezogen auf SiO <sub>2</sub>
<i>Pore</i>	Bezogen auf die Poren
<i>Partikel</i>	Bezogen auf den Partikel
<i>W</i>	Wachstum
<i>V</i>	Verlust
<i>Sed</i>	Sedimentation

---

## 11. Lebenslauf

**Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht  
enthalten.**

## 12. Publikationen und Konferenzbeiträge

### Begutachtete Publikationen

- [1] W. Dong, **S. Reichenberger**, S. Chu, P. Weide, H. Ruland, S. Barcikowski, P. Wagener, M. Muhler, *The effect of the Au loading on the liquid-phase aerobic oxidation of ethanol over Au/TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by pulsed laser ablation*, Journal of Catalysis 330 (2015), 497-506
- [2] L. Schade, S. Franzka, K. Dzialkowski, S. Hardt, H. Wiggers, **S. Reichenberger**, P. Wagener, N. Hartmann: *Resonant photothermal laser processing of hybrid gold/titania nanoparticle films*, Applied Surface Science 336 (2015), S. 48-52.

### Buchbeiträge:

- [3] S. Barcikowski, V. Amendola, G. Marzun, C. Rehbock, **S. Reichenberger**, D. Zhang, B. Gökce, *Handbook of Laser Synthesis of Colloids*, (2016) DOI 10.17185/dupublico/41087  
**Kapitel: "Get more: Productivity"**

### Konferenzvorträge

- [4] Autoren: **S. Reichenberger**, W. Dong, S. Chu, P. Weide, H. Ruland, M. Muhler, S. Barcikowski, P. Wagener  
 Titel: *Catalytic activity of ligand-free gold nanoparticles in the selective oxidation of ethanol*  
 Konferenz: NANOSMAT 2015  
 10th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials  
 Ort: Manchester, United Kingdom, 13. September – 16. September 2015
- [5] Autoren: **S. Reichenberger**, W. Dong, S. Chu, P. Weide, H. Ruland, M. Muhler, S. Barcikowski, P. Wagener  
 Titel: *Supporting of ligand-free gold nanoparticles on titania and its catalytic activity in liquid-phase oxidation of ethanol*  
 Konferenz: Bunsentagung  
 114<sup>th</sup> general assembly of the german Bunsen society for physical chemistry  
 Ort: Bochum, Deutschland, 14. Mai – 16. Mai 2015
- [6] Autoren: **S. Reichenberger**, P. Wagener, E. Cleve  
 Titel: *Lasergenerierte Nanopartikel in der Katalyse*  
 Konferenz: Innovative Werkstoffe in Wissenschaft und Praxis  
 Ort: Krefeld, Deutschland, 06. November 2015

---

**Posterbeiträge**

- [7] Autoren: **S. Reichenberger**, P. Wagener, W. Dong, H. Ruland, M. Muhler, S. Barcikowski  
Titel: *Enhanced catalytic activity and stability of laser generated ligand free gold nanoparticles during selective ethanol oxidation reaction*  
Konferenz: 49. Jahrestreffen deutscher Katalytiker  
Ort: Weimar, Deutschland, 16. März – 18. März 2016
- [8] Autoren: **A. Lüken**, W. Dong, T. Rath, A. Pugin, H. Ruland, M. Muhler, **S. Reichenberger**, P. Wagener, S. Barcikowski  
Titel: *TiO<sub>2</sub>-supported Au nanoparticles: New insights into their properties and the application in short chain alcohol oxidation*  
Konferenz: 49. Jahrestreffen deutscher Katalytiker  
Ort: Weimar, Deutschland, 16. März – 18. März 2016
- [9] Autoren: **S. Reichenberger**, P. Wagener, E. Cleve, S. Barcikowski  
Titel: *Deposition of laser generated ligand-free gold nanoparticles onto high surface silica using a supercritical deposition process*  
Konferenz: NANOSMAT 2015  
10th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials  
Ort: Manchester, United Kingdom, 13. September – 16. September 2015
- [10] Autoren: **S. Reichenberger**, P. Wagener, E. Cleve, S. Barcikowski  
Titel: *Supercritical deposition of ligand-free nanoparticles to mesoporous materials; Combining two sustainable technologies for the high purity production of heterogeneous catalysts*  
Konferenz: Gordon Research Conference  
„Nanomaterials for Applications in Energy Technology“  
Ort: Ventura, USA, 22.-27. Februar 2015
- [11] Autoren: **S. Reichenberger**, S. Barcikowski, E. Cleve  
Titel: *Nutzung der Transporteigenschaften überkritischer Fluide für die Deposition von lasergenerierten Nanopartikeln in porösen Materialien*  
Konferenz: Brightlas  
Brilliant Diodenlaser für neue Anwendungen in der Lasermaterialbearbeitung  
Ort: Berlin, Deutschland 18. März 2014